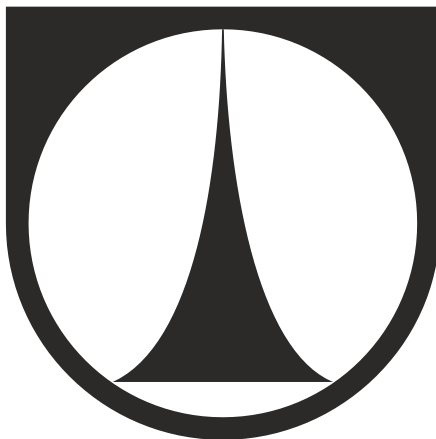


**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**Fakulta textilní**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**2013**

**Bc. Jana Kroutilová**

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

## Fakulta textilní

Studijní program: N3106 / Textilní inženýrství  
Studijní obor: Textilní a oděvní technologie

### **Elektrostatické zvlákňování pH neutrálních chitosanových nanovláken**

Electrospinning of pH-neutral Chitosan Nanofibers

Bc. Jana Kroutilová

Vedoucí práce: Mgr. Jana Horáková., katedra netkaných textilií

Konzultant: M. Sc. Martin Hild., ITM (TU Dresden)

#### **Rozsah práce:**

Počet stran textu ... 93

Počet obrázků ..... 61

Počet tabulek ..... 15

Počet stran příloh .. .1

Datum odevzdání: 14. ledna 2013

## **Prohlášení**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 14. ledna 2013

Bc. Jana Kroutilová

## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala paní Mgr. Janě Horákové za výborné vedení diplomové práce a její cenné připomínky.

Vřelý dík patří panu M.sc Martinovi Hildovi a paní Dr.- Ing. Dilibaier Aibibu za ochotu a intenzivní spolupráci při konzultacích. Za výbornou spolupráci bych chtěla poděkovat také celému personálu institutu ITM Technické univerzity v Drážďanech.

Zvláštní poděkování patří především mé rodině a všem mým blízkým, kteří mě při studiu a vypracování diplomové práce podporovali.

## **Anotace**

Elektrostatické zvlákňování je metoda, která je využívána k výrobě ultra jemných vláken. Produkce nanovláken je aplikovatelná v oblasti tkáňového inženýrství, filtrace, řízeného uvolňování léčiv a jiných oblastí biomedicíny. Polymer chitosan s vlastnostmi jako jsou biokompatibilita, antibakteriální činnost nebo biodegradabilita je ideální pro výrobu nanovláknenných struktur a jeho aplikací v podobě scaffoldů. Parametry zařízení elektrostatického zvlákňování je potřeba optimalizovat. Výběr ideálního roztoku je důležitý parameter pro výrobu chitosanových vláken. Pro umožnění elektrostatického zvlákňování roztoku chitosanu je využito pomocného přídatku tenzidu a jeho vliv je pozorován.

## **Klíčová slova**

Chitosan, elektrospinning, tenzid, kyselina octová

## **Annotation**

Electrospinning is a method that is used to produce very fine fibers. The production of nanofibers has a great variety of use for applications in tissue-engineering, filtration, drug release and other areas in biomedicine. The polymer chitosan with properties such as biocompatibility, antibacterial activity and biodegradability, is more than ideal for production of the scaffolds. The chitosan, which is made by electrospinning, is a kind of significant challenge for development area in biomedicine. The parameters of electrospinning have to be properly adjusted. The selection of the appropriate solution is an important parameter that can enable the production of chitosan fibers. The surfactants, as a supportive component in the solution system, which are then added and observed.

## **Key words**

Chitosan, elektrospinning, surfactant, acetic acid

## Obsah

<b>Prohlášení.....</b>	<b>1</b>
<b>Poděkování.....</b>	<b>2</b>
<b>Anotace.....</b>	<b>3</b>
<b>Obsah.....</b>	<b>4</b>
<b>1 Úvod .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Cíl práce.....</b>	<b>9</b>
<b>3 Teoretická část .....</b>	<b>10</b>
3.1 Chitin a chitosan.....	10
3.2 Výroba chitosanu.....	10
3.1.1 Stupeň deacetylce .....	11
3.3 Chitosan a jeho vlastnosti.....	12
3.3.1 Rozpustnost chitosanu.....	12
3.3.2 Molární hmotnost chitosanu.....	13
3.4 Komplexy s chitosanem .....	14
3.5 Aplikace chitosanu .....	14
3.5.1 Využití CS v oblasti tkáňového inženýrství.....	15
3.6 Elektrostatické zvlákňování .....	17
3.6.1 Funkce zvlákňování.....	17
3.6.2 Vhodný materiál pro zvlákňování.....	19
3.7 Parametry zvlákňování .....	19
3.7.1 Hodnota vysokého napětí.....	20
3.7.2 Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou .....	21
3.7.3 Rychlost dávkování polymeru .....	21
3.7.4 Typ kolektoru .....	23
3.7.5 Elektrické pole .....	23
3.8 Vlastnosti roztoku polymeru .....	23
3.8.1 Molární hmotnost.....	23
3.8.2 Viskozita .....	24
3.8.3 Koncentrace polymeru .....	24
3.8.4 Povrchové napětí.....	25
3.8.5 Elektrická vodivost .....	25
3.9 Elektrospinning chitinu a chitosanu .....	25
3.9.1 Elektrospinning čistého chitosanu .....	26
3.9.2 Rozpouštědla a chitosan.....	27
3.9.3 Koncentrace chitosanu .....	29

3.9.4	Jiné metody využití ke zlepšení zvláknění CS .....	30
3.9.5	Zvláknování CS s ostatními polymery .....	30
3.10	Tenzidy .....	31
3.11	Elektrospinning roztoků s přídavkem tenzidu .....	34
3.12	Příklady využití jednotlivých tenzidů .....	37
<b>4</b>	<b>Materiály a metody .....</b>	<b>40</b>
4.1	Příprava roztoku .....	40
4.1.1	Přidání tenzidu při nízkých koncentracích AcOH .....	40
4.2	Elektrostatické zvláknování .....	44
4.3	Určení morfologie vláken a charakteristiky roztoku .....	44
4.3.1	REM .....	44
4.3.2	Měření povrchového napětí .....	45
4.3.3	Reologie, viskozita .....	46
4.3.4	Elektrická vodivost .....	47
4.3.5	pH výpočet .....	47
<b>5</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>48</b>
5.1	Úvod .....	48
5.2	Nastavení parametrů zařízení pro zvláknování .....	49
5.3.1	Elektrospinning .....	49
5.3.2	Charakteristiky roztoku .....	49
<b>6</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>56</b>
6.1	Elektrospinning chitosanu bez tenzidů .....	56
6.1.1	Morfologie .....	56
6.1.2	Charakteristiky roztoku .....	59
6.2	Elektrospinning chitosanu s tenzidy .....	63
6.2.1	Morfologie .....	63
6.2.2	Charakteristiky roztoku .....	68
6.3	Vliv CS koncentrace s tenzidy .....	70
6.3.1	Morfologie .....	70
6.3.2	Charakteristiky roztoku .....	72
6.4	Vliv AcOH koncentrace s tenzidy .....	74
6.4.1	Morfologie .....	74
6.4.2	Charakteristiky roztoku .....	76
6.5	Průměr vláken .....	77
6.6	Výpočet pH hodnoty .....	78
<b>7</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>79</b>

<b>Seznam literatury .....</b>	<b>81</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>85</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>89</b>
<b>Seznam zkratek .....</b>	<b>90</b>
<b>Seznam symbolů .....</b>	<b>92</b>
<b>Příloha .....</b>	<b>93</b>



## 1 Úvod

Nové technologie nabízejí v současnosti mnoho zajímavých a moderních možností využití a zpracování materiálů v oblasti medicíny. Tkáňové inženýrství a výroba 3D struktur z netkaných textilií patří k moderním oblastem v biomedicíně. Aplikace tkáňových nosičů neboli scaffoldů do těla člověka mají nejen vysoký význam z pohledu medicíny ale i z pohledu sociálního, zejména zvýšení kvality života naší společnosti. Výroba umělých implantátů aplikovaných do lidského těla vyžaduje vysokou kvalitu použitého materiálu, vlastnosti jako jsou biokompatibilita, biodegradabilita nebo antibakteriální účinky. V současné době je vynaloženo vysoké úsilí vyrobit 3D konstrukce s nano-strukturou, tak aby byly využity pro jejich následnou aplikaci.

Výroba nanovláken a vývoj jejich aplikací je v dnešní době velká výzva pro oblast biomedicíny. Vyrobené matrice z nanovláken vykazují vlastnosti, jako jsou vysoká porozita, variabilní struktura, buněčná adheze, dobrá afinita při regeneraci buněk nebo jejich chemické modifikace. Tento vývoj slibuje nasazení vysoce funkčních produktů, netkaných textilií ve 3D konstrukcích takzvaných scaffoldů v oblasti tkáňového inženýrství.

Výroba nanovláken je prováděna metodou elektrostatického zvlákňování. Touto technologií jsou získávána ultra jemná vlákna a je velice často využívána k výrobě vláken. Na základě metody elektrostatického zvlákňování je vyžadováno použití roztoku polymeru.

Polymerní nanovlákná jsou důležitá z důvodu jejich následného využití pro aplikace v biomedicíně. Nároky na použití polymeru jakožto biomateriálu jsou především biokompatibilita a biodegradabilita. K polymerům, které tyto vlastnosti výborně zastupují, patří polymer chitosan (CS), polyethylen (PEO) nebo polyvinylakohol (PVA). Chitosan je přírodní polymer s mnoha možnostmi jeho strukturu mechanicky nebo chemicky modifikovat. Dále pak jeho zpracovatelnosti jako funkční biomateriál. Elektrostatické zvlákňování čistého chitosanu zajišťuje dynamický vývoj v technologiích tkáňového inženýrství.

Výroba vlákenných vrstev z chitosanu je v této době možná v kombinaci s ostatními polymery. Produkce vlákenné vrstvy z čistého chitosanu je komplikovaný postup, který vyžaduje správně řízený proces. Při tomto procesu dochází často k potížím, které přeruší průběh zvlákňování a zabrání výrobě vláken. Aby byl proces správně řízen, je nutné nastavit správně všechny parametry zařízení pro elektrostatické zvlákňování a připravit ideální roztok z polymeru.

Úspěšná výroba vláken z čistého chitosanu je možná za podmínek, které nejsou vhodné pro následné využití v biomedicíně. Problém tkví většinou ve vysoké toxicitě rozpouštědla.

Dosud je možné zvláknit chitosan jen při vysokých koncentracích kyseliny octové (AcOH) nebo kyseliny trifluoroctové (TFA). Druhá uvedená kyselina je pro další zpracování biomateriálu nepoužitelná, a to z důvodu vysoké toxicity. Kyselina octová je ve vysoké koncentraci a jeho hodnotou kyselého pH pro výrobu aplikací také nevhodná. Možné řešení tohoto problému je vysokou koncentraci kyseliny octové snížit a s pomocí ideální roztoku, či jiného pomocného přídavku v roztoku umožnit zvláknění čistého chitosanu.

## 2 Cíl práce

Cíl této diplomové práce je výroba homogenních vláken z čistého chitosanu(CS) s neutrálním pH. Je vyhledáván ideální roztok a optimální nastavení parametrů zařízení pro elektrostatické zvlákňování. Jako možná alternativa k získání vláken z čistého chitosanu jsou experimenty se sníženou koncentrací rozpouštědla kyseliny octové s přídavkem tenzidů, které nahradí její absenci. Tenzid má snížit povrchové napětí a zlepšit zvlákňování chitosanu. Vliv tenzidů, koncentrace CS a AcOH jsou při experimentech sledovány.

Teoretická část vysvětluje základní problematiku tématu a je zdrojem pro úspěšnou přípravu ideálního roztoku pro elektrostatické zvlákňování. Popis v teoretické části se zaměřuje na vlastnosti polymeru chitosan, jeho rozpustnost, modifikace nebo materiály, které jsou do roztoku přidány a následně použity při výrobě produktů z chitosanu.

Vysvětlení k tématu elektrostatického zvlákňování popisuje základní body procesu s cílem nastavení optimalizovaných parametrů, které zajistí bezproblémový funkční průběh zvlákňování.

Rešerše k tématu zvlákňování chitosanu má za úkol seznámit s posledními provedenými experimenty na stejné či podobné téma. Doporučení a zkušenosti z provedených experimentů jsou využity jako teoretická příprava pro výběr správného rozpouštědla a pomocného přídavku pro CS roztok.

Charakteristiky použitých pomocných přídavků tenzidů vysvětlují především speciální vlastnost snížení povrchového napětí v roztoku a zmiňují typické chování a vlastnosti tohoto materiálu.

V dalších postupech je úkolem použít vybrané systémy roztoku a provést experimenty. Vliv modifikovaného roztoku je podroben testům a měřením. Všechny výsledky jsou vyhodnoceny a srovnávány s nemodifikovaným roztokem. Nejlepší výsledky jsou znázorněny a přidány další doporučení k jejich prošetření a dalším experimentům.

### 3 Teoretická část

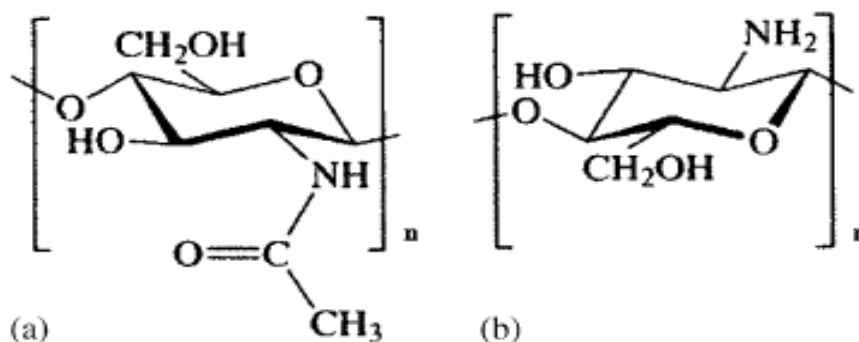
#### 3.1 Chitin a chitosan

Chitosan je N-deacetylovaný derivát chitinu. V závislosti na jeho výrobě a procesu přípravy se molární hmotnost chitosanu pohybuje od 300 do 1000kDa a stupněm deacetylace od 60-100%. Vedle celulózy se chitin ze všech přírodních polymerů nachází v přírodě nejčastěji. Na rozdíl od chitinu je chitosan rozpustný v kyselinách a jeho vlastnosti jako jsou biokompatibilita, biodegradabilita, antibakteriální účinky nabízejí využití a zpracování v oblasti biomedicíny [1].

#### 3.2 Výroba chitosanu

Pro lepší porozumění výroby CS je důležité znát vlastnosti samotného chitinu, z kterého chitosan vzniká. Chitosan je derivát chitinu, polyaminosacharidu vyskytujícího se v přírodě. Skládá se z monomerních jednotek glukosaminoglykanů vzájemně pospojovaných beta-1,4 glykosidickými vazbami. Hlavní zdroje, z kterých je chitin získáván, jsou krusty z krabů a krevet. U chitinu je hydroxylová skupina každého monomeru nahrazena acetylaminoskupinou, která způsobuje silné navázání s vodou mezi polymery a tímto nabízí stabilnější vlastnosti než například celulóza [2].

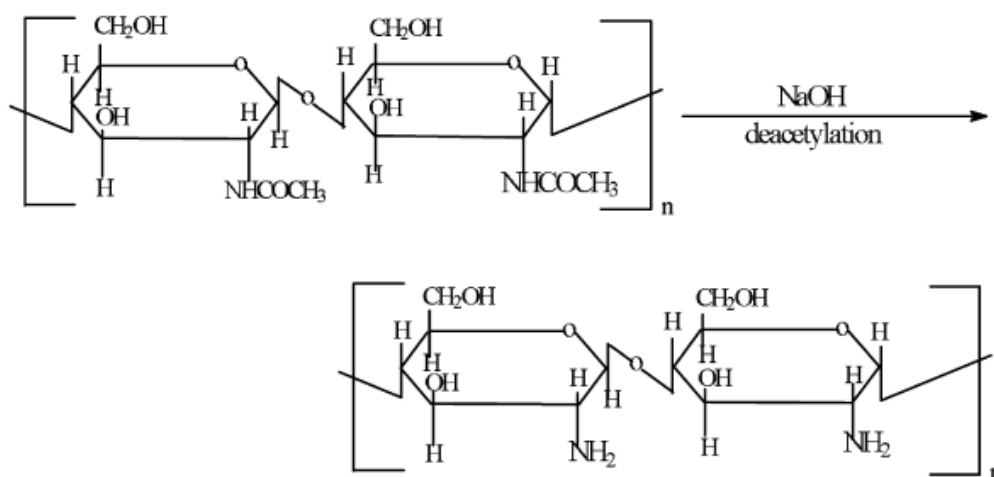
Chitin je polymer, který se snadno získá v přírodě a je využíván díky svým biokompatibilním vlastnostem. Přesto je další zpracování v kombinaci s chitinem velice náročné, jelikož není možné jej v kyselinách rozpustit. Díky neutralizaci v NaOH se chitin přeměňuje na biopolymer chitosan a to s výhodou, že může být dále zpracován viz. obr. 3-1.



Obrázek 3-1: a) Chemická struktura chitinu a b) chemická struktura chitosanu [1]

### 3.1.1 Stupeň deacetylace

Chitosan vzniká zpracováním chitinů v NaOH. Tato přeměna chitinů na chitosan se nazývá deacetylace. CS má ve společné molekule více deacetylovaných 2-amino-2-deoxy-beta-D-glukosových jednotek než chitin. Pokud stupeň deacetylace chitinů přesáhne 50%, stává se tento polymer rozpustným a přeměňuje se na polymer chitosan. K rozpustnosti chitosanu dojde při protonizaci  $\text{NH}_2$  skupin na pozici C-2 D-glukosaminových skupin a polymer se stane polyelektrolytem v kyselém prostředí, viz. obr. 3-2. Stupeň deacetylace určuje množství glukosaminových skupin a pohybuje se v rozmezí od 50-100% [6].



Obrázek 3-2: Deacetylace chitinů [2]

Chitosan je kationtový polymer a je rozpustný v kyselém médiu. Je zpracováván v mnoha aplikacích jako roztok, filmy, gely nebo vlákna [6].

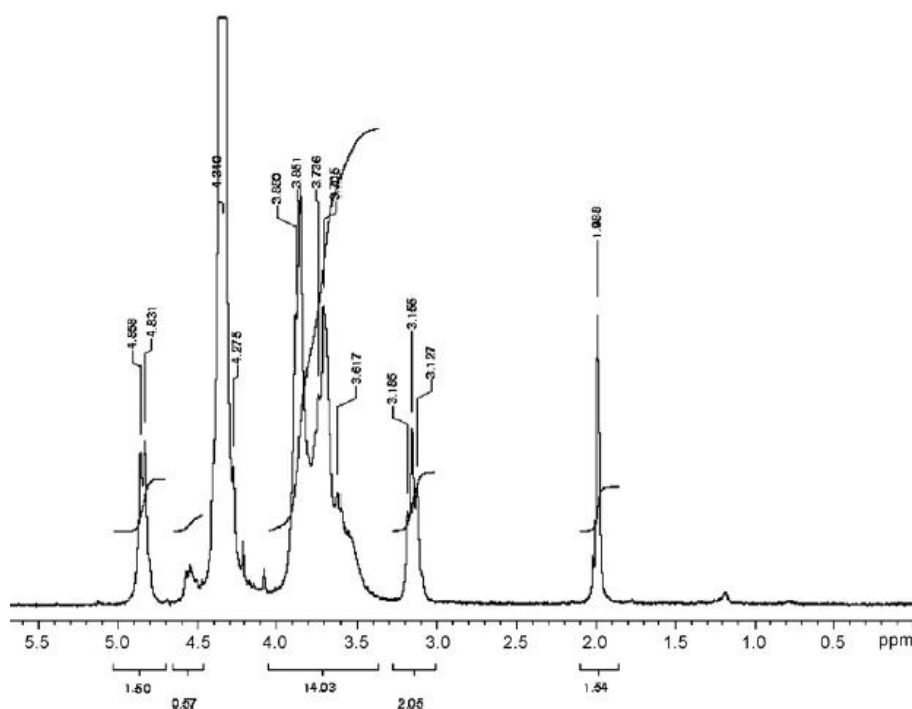
Stupeň deacetylace je možné měřit několika způsoby. Například IR spektroskopie, UV spektrofotometrie, pyrolýza, plynová chromatografie. U příkladu určení stupně deacetylace s přístrojem NMR Spectra je uveden postup určení deacetylace chitosanu viz. obr. 3-3. U NMR Spectra byl určen stupeň deacetylace podle vzorce:

$$\text{DD}[\%] = \frac{H_1 D}{H_1 D + H_{ac}/3} \cdot 100 \quad (1)$$

S DD: Stupeň deacetylace [%]

$H_1 D$ : nejvyšší bod, který koresponduje s deacetylovaným monomerem [ppm]

$H_{ac}$ : bod, který patří ke třem protonům acetylované skupiny [ppm] [5]



Obrázek 3-3: Spektrum pro výpočet stupně deacetylce [5]

Rozložení acetylových skupin v řetězci a interakce mezi H-spojeními a hydrofobním charakterem acetylových skupin ovlivňuje také rozpustnost chitosanu [2]. Chitosan je polykrytalický polymer a jeho vlastnosti nejsou závislé jen na stupni deacetylce ale také na rozložení acetylových skupin v hlavním řetězci a jeho molární hmotnosti [1].

### 3.3 Chitosan a jeho vlastnosti

#### 3.3.1 Rozpustnost chitosanu

Decetylce je prováděna v pevném stavu a struktura polymeru je z důvodu krystalického charakteru nerovnoměrná. Při zamíchání polymeru chitosanu s rozpouštědlem AcOH nebo kyselinou chlorovodíkovou (HCl), je poukázáno na stupeň ionizace roztoku, která je závislá na pH a  $pK$  kyseliny. Roztok chitosanu s nízkým stupněm deacetylce vykazuje ionizaci roztoku s HCl při hodnotách 4,4-5. pH hodnota při rozpuštění 1% kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové je 4.0. Vyšší pH hodnoty mění polymer do formy gelů. Rozpustnost je tedy závislá na koncentraci kyseliny [1]. Množství kyseliny octové a chitosanu je důležité při rozpustnosti polymeru, jelikož koncentrace protonů vyžaduje rovnováhu s koncentrací  $-NH_2$  skupin [1]. Při zahřívání CS roztoku za vysokých teplot s vysoce koncentrovanou kyselinou octovou může dojít k jeho depolymerizaci [6].

Rozpustnost závisí především na stupni deacetylce, iontové koncentraci, hodnoty pH, stavbě kyseliny pro protonizaci, rozdělení acetylových skupin v řetězci, podmínkách izolace a vlhkosti polysacharidu. Hodnota kritického množství stupně deacetylce chitosanu, kdy je nemožná rozpustnost, leží pod hranicí 50%. To naznačuje i ten fakt, že chitosan je při neutrálním pH nerozpustný [1].

### 3.3.2 Molární hmotnost chitosanu

Determinace molární hmotnosti chitosanu se provádí rychlou a jednoduchou metodou a to pomocí viskozimetru. Při určení molární hmotnosti je využita Mark-Houwinkova rovnice, s konstantami  $\alpha$  a  $K$ . Hodnoty konstant jsou určeny měřeními např. osmometrie absolutní hodnoty [2].

Vzorec pro viskozitu CS roztoku je vyjádřen jako:

$$\eta = KM^\alpha \quad (2)$$

$S$  :  $\eta$ : dynamická viskozita [Pa·s]

$K^\alpha$ : konstanty Mark-Houwinkovy rovnice [  $cm^3 g^{-1}$  ]

$M$ : relativní molární hmotnost

Přeměna chitinu na chitosan snižuje molární hmotnost, mění stupeň deacetylce a ovlivňuje uspořádání skupin v řetězci polymeru. Průměr molární hmotnosti u chitinu se pohybuje od  $1,03 \times 10^6$  do  $2,5 \times 10^6$  a při N-deacetylaci je redukován na molární hmotnost v rozmezí od  $1 \times 10^5$  do  $5 \times 10^5$  [2].

Molární hmotnost je v úzkém propojení i s hodnotou viskozity polymeru. Určení molární hmotnosti je složitý proces, protože je každý polymer chitosanu závislý na zpracování přírodního polymeru chitinu a jeho individuální stavbu. Proto je často molární hmotnost chitosanu uváděna společně s hodnotou viskozity, která odpovídá 1%CS rozpuštěného roztoku. Hodnota viskozity je udávána v dvou různých jednotkách. První udávané hodnoty jsou v jednotkách centipoises (cP) a druhé v Pa·s. Při výpočtech pak odpovídá  $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . Při udávání hodnot se rozlišují tři typy cP skupin, které určují molární hmotnost. Od 20-200cP se jedná o skupinu nízké molární hmotnosti, od 200-800cP se jedná o střední molární hmotnost a od 800-2200cP o vysokou molární hmotnost. Při přesném určení molární hmotnosti se využívá speciálních měření a analýzy [2].

### 3.4 Komplexy s chitosanem

Polymer chitosan má také schopnost vytvářet komplexy s ostatními materiály. Mnoho experimentů se zabývá tímto tématem. K jedné ze skupin komplexů s chitosanem patří mísení s kovy, které zaznamenávají interakce se skupinami  $-NH_2$  polymeru. Tyto komplexy jsou ovlivněny  $pH > 5$ , jsou fixovány nebo vkládány do lázně ze solí, kde se diferencuje jejich krystalická struktura [1].

Komplexy s chitosanem mohou být také tvořeny s tenzidy. Tenzidy mění povrchové napětí CS roztoku, zvyšují pevnost a mají nízkou toxicitu. Pokud je alkylový řetězec tenzidu a CS delší jak 10 jednotek, vytváří se více stabilních micel, než u řetězce bez chitosanu. Tato skutečnost vede ke zlepšení vlastností jako je například snížení povrchového napětí [1].

Chitosan je polyelektrolyt a má schopnost vytvářet elektrostatické komplexy v kyselém prostředí. CS vytváří komplexy se záporně nabitými polymery, tenzidy nebo polyelektrolytickými komplexy. Experimenty s komplexy CS a záporně nabitými polymery jako např. proteiny, DNA, polyanionty jsou v mnohé literatuře a pokusech popisovány. Elektrostatické interakce jsou také pozorovány ve vztahu tuhosti a závislosti iontových skupin. Algináty a hyaluronan jsou závislé na  $pH$  a jejich struktura se může formovat, protože jejich stabilita je ovlivněna iontovými skupinami. Interakce mezi algináty a CS jsou využívány při výrobě aplikací v biomedicině. Mezi oligomery chitosanu se vytvářejí interakce při  $pH=7,4$  a jsou tak vhodné například pro výrobu materiálu proti trombóze, transportu medikamentů, fixaci enzymů a buněk [1].

### 3.5 Aplikace chitosanu

Chitosan se využívá pro přípravu hydrogelů, filmů nebo vláken. Využití chitosanu je typické v oblasti biomedicíny díky biokompatibilním vlastnostem. Práce s chitosanem je jednodušší než s chitinem, proto je také polymer chitosan velice vysoko ceněn a je vynaloženo velké úsilí k jeho aplikaci.

Chitosan může být pomocí síťování epichlohydrinem a diisokyanatem spojen a poté formovaný škrobem. Škrob je oxidován pro produkci polyaldehydu a reaguje s  $-NH_2$  skupinami. Mnoho chitosanových hydrogelů obsahují polyvalentní anionty.

Komplexy chitosanu s ostatními materiály jsou také vhodné pro tvorbu aplikací jako např. spojení Chitosan/polyamid 6, Chitosan/celulózová vlákna, Chitosan/polyethyleneglycol, Chitosan/polyvinylalkohol nebo využití chitosanových filmů na nanotrubicích z karbonu [1].



### 3.5.1 Využití CS v oblasti tkáňového inženýrství

Velká výhoda chitinu a chitosanu je jejich biokompatibilita. Materiál má také dobrou biodegradabilitu a působí antibakteriálně [4]. CS je hydrofilní díky adici polárních skupin a je schopen vytvářet jiné interakce s  $-OH$  a  $-NH_2$  skupinami spojené H skupinami jiných polymerů [1]. Chitosan je netoxický a vyskytuje se v přírodě jako jediný pseudo-přírodní kationtový polymer. Jeho bioaktivita a schopnost vytvářet vrstvy filmů je výhodná při výrobě produktů pro biomedicínu. Viz. Tabulka 3-1.

Aplikace v biomedicíně	Vlastnosti
Chirurgické nitě	Biokompatibilita
Zubní náhrady (implantáty)	Biodegradabilita
Umělá kůže	Obnova, regenerace
Obnova kostí	Tvorba vrstev filmů
Oční čočky	Hydratace
Systém řízeného uvolňování léčiv pro humánní a veterinární medicínu	Biologický Netoxický
Zahušťovací materiál	Antibakteriální
-	Ošetření ran

**Tabulka 3-1: Možné aplikace a vlastnosti CS v biomedicíně [1]**

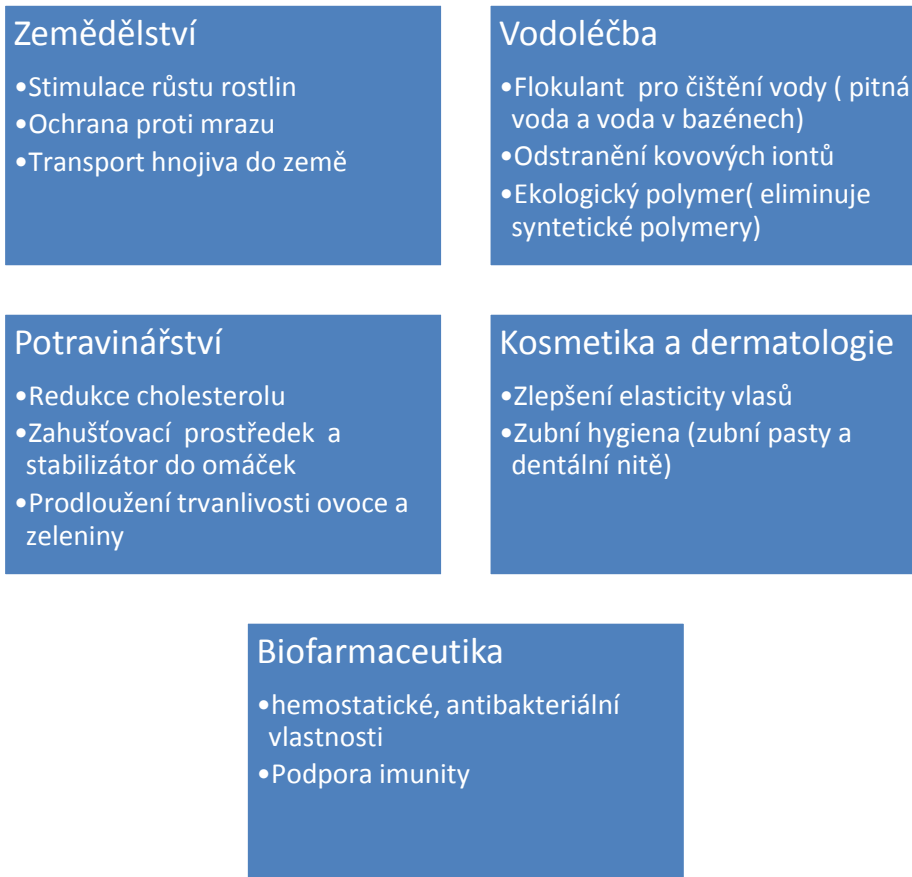
Vlákna z CS mají dobré vlastnosti pro využití ve filtračních zařízeních. Filtrace vláken chitosanu může být využita v širokém spektru od vodní po vzduchovou filtraci. Obzvláště výkonná filtrace je vyráběna z komplexů CS/ PEO. Tento materiál schopnosti odstranit znečištění kovovými ionty nebo zneškodnění patogenních mikroorganismů. Úspěšnost vyrobených produktů a jejich filtrace je také závislá na průměru vyrobených vláken. Ve filtracích vyrobených z komplexů reaguje CS proti množství bakterií, jejichž podíl redukuje nebo jejich přítomnost eliminuje. CS vlákna také vykazují dobrou stabilitu při erozích ve vodě a vysokou přilnavost ke kovovým iontům, což znamená, že vlákna tyto toxické ionty filtrují a nebo neutralizují. Vrstvy nanovláken z komplexu CS/PVA se používají pro imobilitu enzymů a jsou využity při výrobě biosenzorů [19].

Deriváty CS a CS vláken jsou síťované s polyvinylpyrrolidonem (PVP) a jsou využívány při léčení ran a jejich regeneraci. Vytvořené nanovrstvy z tohoto komplexu vykazují obranu proti bakteriím a jsou pro tuto aplikaci vhodné. V porovnání s gázou nebo produkty z kolagenu jsou tyto nanovrstvy efektivnější [19].

3D matrice vytvořené z nanovláken polymeru jsou svou morfologií velice podobné lidským tkáním. Vysoká porozita materiálu zajišťuje rychlou proliferaci a tím mění chování buněk a ovlivňuje jejich růst a regeneraci. Například proliferace a spojení s buňkami a komplexu chitinu/ kyseliny polyglykolové (PGA) vykazala úspěšný růst buněk. Také nanovrstvy CS/PEO zastupovaly vlastnosti biokompatibility a byly aplikovány jako vhodné náhrady pro regeneraci chrupavky. Jiné pokusy dokazují možnost zajímavé aplikace komplexu CS/hydroxyapatitu (HAp). Tento materiál má vysoké předpoklady pro regeneraci kostí v lidském těle. Pro možnou regeneraci kůže byly provedeny pokusy s CS/PVA a byly otestovány. Testy toxikologie prokázaly netoxický charakter ve spojení s buňkami [1].

Materiál z nanovláken umožňuje řízené dodávání léčiv do organismu. Zaintegrovaní medikamentů do vrstvy probíhá již při výrobě nanovláken. Porozita a struktura vláken umožňuje transport léčiv bez možných ztrát. Materiál pro řízené uvolňování léčiv je vyráběn v různých komplexech jako např: CS/PVA,PEG,PEO nebo PCL [19].

CS je mimo oblast biomedicíny také využíván v oblastech zemědělství, potravinářství, dermatologie a jiné. Celý přehled ukazuje tabulka 3-2.



**Tabulka 3-2: Jiné aplikace a využití chitosanu [1]**

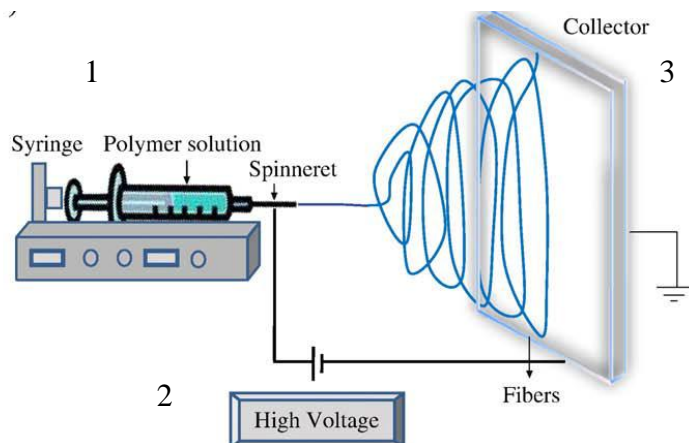
### 3.6 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování neboli elektrospinning je metoda sloužící k výrobě nekonečných ultra jemných vláken. Vlákná jsou transportována v náhodném směru na kolektor. Průměr vláken se pohybuje v mikrometrových a nanometrech. Elektrostatické zvlákňování umožňuje materiálům, jako je například chitosan, jejich další zpracovatelnosti a využití. Každá forma nanovláken vykazuje rozdílné vlastnosti, které musí být vždy podrobeny testování a vyhodnocení.

#### 3.6.1 Funkce zvlákňování

Tato metoda umožňuje získání vláken s velice malým průměrem. Princip elektrostatického zvlákňování je založen na přítomnosti elektrického pole a vysokého napětí [3]. Dva z nejvíce známých typů zařízení jsou typ vertikální a horizontální. Pro zařízení elektrostatického zvlákňování existuje také mnoho modifikací, na jejichž principu se zlepšuje výroba a výtěžnost vláken. Výroba vláken je závislá na třech důležitých částech

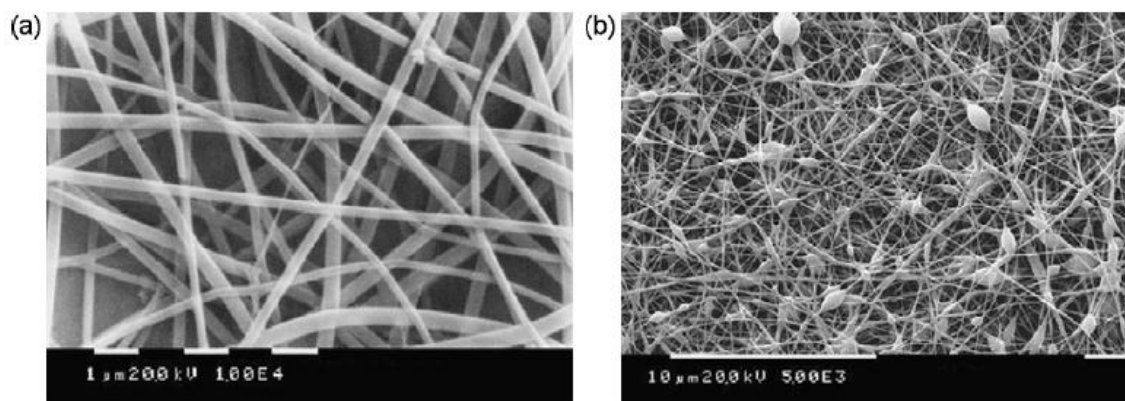
zařízení. Patří k nim pumpa neboli set-up systém se stříkačkou a jehlou (1), poté vysoké napětí (2) a kolektor (3) viz. obr. 3-4 [9].



Obrázek 3-4 : Zařízení pro elektrostatické zvlákňování [9]

Pro proces je důležité použití roztoku polymeru nebo polymerní taveniny, která se umístí do stříkačky. Jehla je napojená na zdroj vysokého napětí a na základě vzniklého silného elektrického pole se na špičce jehly tvoří kapička polymerního roztoku. Povrchové napětí, které se nachází na povrchu kapky, musí být na základě vysokého napětí překonáno, aby se kapka mohla vytvořit. Tato kapka získává díky vysokému napětí vzhled kónického tvaru, známého jako Taylorův kužel [8]. Pokud je překonána kritická hodnota povrchového napětí a viskozita kapky roztoku, dojde k transportu materiálu mezi jehlou a kolektorem [8]. Materiál se pohybuje mezi jehlou a kolektorem ve spirále, vlákna se ukládají na kolektor. Z kapky se vytvoří vlákno a rozpouštědlo se vypaří.

Forma vlákna a jejich tvorba má vždy rozdílné fáze a jejich morfologie se liší. Při jejich tvorbě může dojít k nestabilitě procesu. V závislosti na roztoku polymeru a celého procesu zvlákňování se pak tvoří vlákna homogenní nebo vlákna s defekty „beads“ tzv. kuličkováním. Vlákna s kuličkováním jsou důsledkem neúspěšného zvlákňování, který je způsoben mnoha faktory. „Beads“ se vytvářejí ve formě kuliček nacházejících se přímo na vláknech. Vlákna s „beads“ jsou často srovnávána se vzhledem šňůry s perlami. Obrázek 3-5b ukazuje tvorbu vláken s „beads“. Důvody tvorby „beads“ mohou být způsobeny ze strany přípravy roztoku polymeru ale také nastavením zařízení pro zvlákňování. Typické zobrazení kuličkování při zvlákňování jsou vlákna s nestejným průměrem, roztok je při procesu zvlákňování přeměněn do vláken s kuličkami viz. obr. 3-5b). Homogenní vlákna jsou důsledkem úspěšného procesu a přípravy ideálního roztoku viz. obr. 3-5a) [6].



Obrázek 3-5: Elektrosinning N-carboxyethylchitosan/PVA a) homogení vlákna b) vlákna s beads [6]

### 3.6.2 Vhodný materiál pro zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování je možné provést s mnoha polymery. Mohou být použity přírodní a syntetické polymery ale i jejich kombinace. V současné době bylo provedeno již s více než 200 polymerů úspěšné elektrostatické zvlákňování a následné aplikace byly využity v mnoha odvětvích [9]. Důvod častého využití přírodních polymerů jako je CS, fibroin, kolagen a acetát celulózy je především možnost práce s polymery v oblasti biomedicíny a zvláště následné zvlákňování těchto polymerů.

## 3.7 Parametry zvlákňování

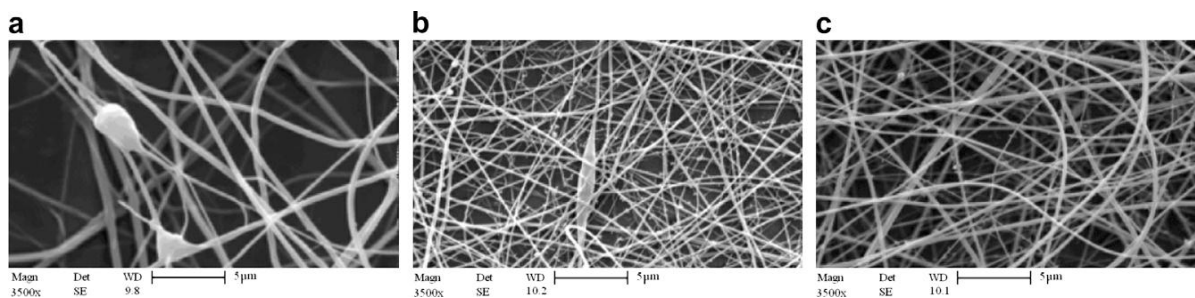
Proces elektrostatického zvlákňování je ovlivněn řadou důležitých parametrů. Tyto parametry jsou rozděleny do 4 skupin. Jsou to vlastnosti polymeru, vlastnosti celého roztoku, nastavení parametrů zařízení pro zvlákňování a ostatní parametry. Všechny důležité parametry jsou vypsány v tabulce 3-3. K vlastnostem roztoku patří jeho koncentrace, viskozita, elektrická vodivost a povrchové napětí. Vlastnosti roztoku jsou z části závislé na vlastnostech polymeru a také vlastnostech rozpouštědla viz. tabulka 3-3. Nastavení parametrů zařízení, ke kterým patří typ kolektoru, vzdálenost mezi jehlou a kolektorem a set-up systém je možné variabilně měnit. Rychlost proudu kapaliny, která je set-up systémem vtlačována do jehly a hodnota vysokého napětí nabízejí možnosti, které můžeme variabilně při procesu zvlákňování měnit. Všechny tyto parametry působí vzájemně na morfologii vláken a mohou s velkými rozdíly ovlivnit charakter materiálu při průběhu celého procesu. Poslední důležité parametry ovlivňující výrobu vláken jsou teplota a vlhkost vzduchu.

Vlastnosti polymeru	Vlastnosti roztoku	Parametry procesu	Další parametry
Molární hmotnost	Koncentrace polymeru	Rychlost dávkování roztoku	Teplota
Rozpustnost	Viskozita	Intenzita elektrického pole	Vlhkost
Bod tání	Povrchové napětí	Vysoké napětí	-
Molární řetězec polymeru	Elektrická vodivost	Geometrie kolektoru	-

**Tabulka 3-3: Parametry elektrostatického zvlákňování**

### 3.7.1 Hodnota vysokého napětí

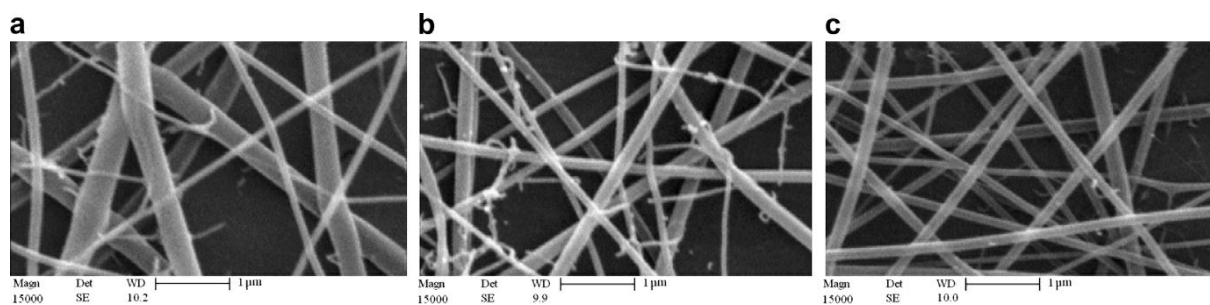
Princip elektrostatického zvlákňování je závislý na hodnotě vysokého napětí. Při vyšším napětí dochází k formování roztoku, transportu materiálu. Hodnota vysokého napětí je v úzkém vztahu s charakteristikou roztoku. Tato přeměna roztoku v podobě kapky na špičce jehly, která je potřebná k zvlákňování, je ovlivněna viskozitou a povrchovým napětím roztoku. Hodnota vysokého napětí může být variabilně měněna. V některých pokusech způsobuje zvýšení vysokého napětí snížení průměru vláken [9]. Zvýšené napětí vyžaduje vyšší množství dodávky roztoku. Průměr vláken se tedy zmenší, ale častým důsledkem bývá zvýšená tvorba „beads“. Ke zvýšené tvorbě „beads“ při vysokém napětí dochází, protože kapka na špičce jehly nedostává dostatek času pro správné vytvoření kónického tvaru a materiál bývá transportován ze strany kapky. Aby se omezilo tvorbu „beads“ nebo, aby mohly být tyto změny při vysokém napětí pozorovány, je pro každý roztok určena konstantní hodnota všech parametrů se kterými se pak pracuje a poté jsou odchylky při změnách napětí zaznamenány. K parametrům, které při této zkoušce zůstávají konstantní, patří koncentrace, typ polymeru, typ kolektoru, vzdálenost mezi jehlou a kolektorem. Při nejlepších výsledcích je pak určena ideální hodnota napětí pro konkrétní roztok [10]. Viz Obr. 3-6



**Obrázek 3-6: Vliv vysokého napětí. Vysoké napětí při roztoku 5% CSCS/PVA a AcOH 90% a) 14kV, b) 16kV, c) 17kV [10]**

### 3.7.2 Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou

Vzdálenost mezi jehlou a kolektorem má vliv na tvorbu „beads“ a ovlivňuje průměr vláken. Vzdálenost je důležitá pro důkladné odpaření rozpouštědla, dříve než se proud vláken uloží na kolektor. Některé pokusy vykazují, že kulatá vlákna jsou tvořena při větší vzdálenosti kolektoru a jehly v porovnání plochá vlákna jsou ve velkém množství tvořena, když se vzdálenost mezi jehlou a kolektorem snižuje [9]. Průměr vláken se mění se vzdáleností odstupů viz. obr. 3-7. S větší vzdáleností jsou vlákna jemnější (3-7c) a mají nižší průměr než vlákna s nižším odstupem jehly a kolektoru viz. obr. 3-7a).



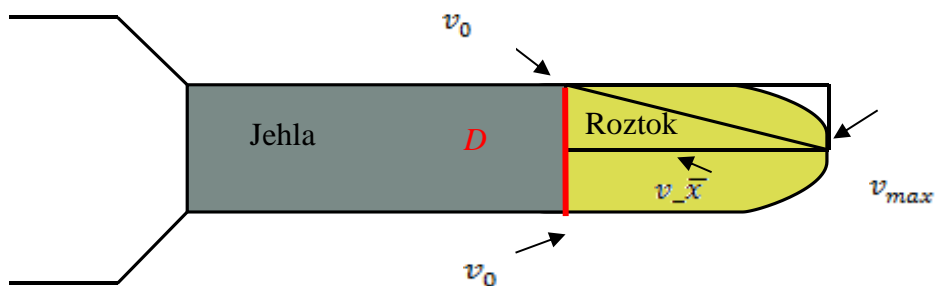
**Obrázek 3-7: Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou, elektrospinning 5% CS/PVA a AcOH 90% a) 14cm, b) 15cm, c) 16cm [10]**

### 3.7.3 Rychlost dávkování polymeru

Rychlost dávkování polymeru je parametr určující množství tekutiny na špičce jehly. S nízkou rychlostí proudu má tekutina na špičce jehly dostatek času k tvorbě kónického tvaru a následnému vypaření rozpouštědla. Pokud je rychlost toku příliš vysoká, rozpouštědlo není schopno rychlého odpaření a může dojít ke většímu průměru vláken a množství tvorby „beads“ se zvýší. Určení rychlosti proudu tekutiny je závislé na vnitřní ploše jehly ale také hodnotě objemového proudu. Viz. Obr. 3-8.

Smyková rychlost

Určení smykové rychlosti vychází z výpočtu střední a maximální rychlosti proudu. K tomuto výpočtu je zapotřebí znát průměr jehly  $D$  [mm] a objemový proud. K dalším výpočtům je pak důležitá hodnota vnitřní plochy jehly.



Obrázek 3-8: Roztok na špičce jehly a výpočet smykové rychlosti

Střední rychlost proudu [12]

$$v_{\bar{x}} = \frac{\dot{V}}{A} \quad (3)$$

s:  $v_{\bar{x}}$ : Střední rychlost proudu  $\left[\frac{mm^3}{s}\right]$

$\dot{V}$ : Objemový proud  $\left[\frac{mm^3}{s}\right]$

$A$ : Vnitřní plocha jehly  $[mm^2]$

Maximální rychlost proudu roztoku při elektrospinningu

$$v_{max} = 2 v_{\bar{x}} \quad (4)$$

s:  $v_{\bar{x}}$ : Střední rychlost proudu  $\left[\frac{mm^3}{s}\right]$

$v_{max}$ : Maximální rychlost proudu  $[mm/s]$

Když je vypočítána maximální rychlost proud tekutiny, je určena smyková rychlost, která popisuje dynamickou viskozitu tekutiny. Dynamická viskozita je měřena reometrem [13].



$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

s:  $\tau$  : Dynamická viskozita [Pa]

$\eta$  : Tečné napětí [Pa.s]

$\frac{dv}{dy}$  : Rychlostní klesání

$\tau$  je v závislosti na proměnné rychlosti klesání. Tečné napětí není u Newtonových tekutin konstantní.

### 3.7.4 Typ kolektoru

Při elektrostatickém zvlákňování je možno použít rozdílné typy kolektoru. Většina kolektorů bývá potažena aluminií, ale bývají použity speciální kolektory jako je například cylindrický kolektor, pomocná elektroda, úzké ozubené kolo, mřížkový kolektor. Každý typ kolektoru má rozdílný vliv na ukládání vláken a výslednou strukturu. Důležitou roli sehrávají forma a rychlost otáček kolektoru. U některých pokusů bylo zjištěno, že uskladnění vláken na různých typech kolektoru bývá paralelnější nebo efektivnější a naopak [9].

### 3.7.5 Elektrické pole

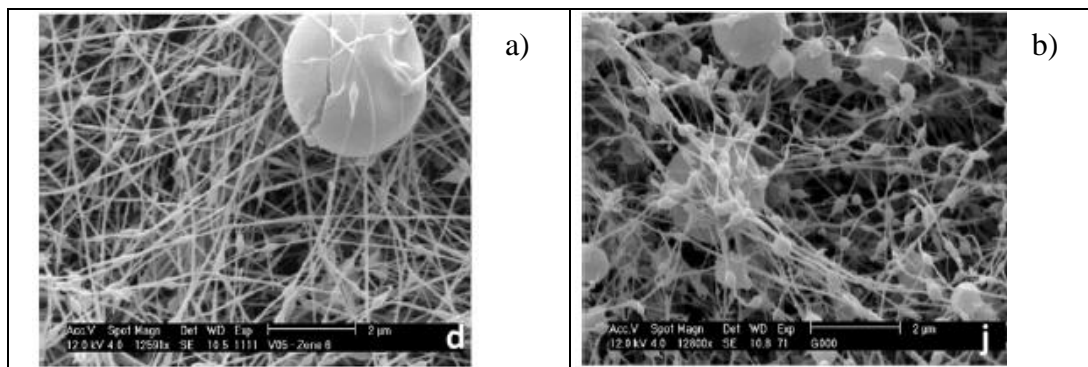
Prostředí elektrického pole způsobuje, že se polymerní roztok na povrchu jehly nabije a jeho morfologie se změní. Roztok polymeru získává na základě hodnoty vysokého napětí podobu kónického tvaru a poté se materiál ukládá ve formě vláken na povrch kolektoru. Hodnota napětí ovlivňuje, zdali se vlákna stanou homogenními, jejich průměr se změní a nebo se zvýší počet beads. Při pokusech bylo zjištěno, že již při napětí od 0,5-4-5kV mohou být vytvořena homogenní vlákna. Úspěšnost je silně ovlivněna vzdáleností mezi jehlou a kolektorem. Vyšší napětí tvoří jemnější vlákna a jejich průměr je nižší. Pokusy zvlákňování polymeru CS s rozpouštědlem AcOH vykazují, že při napětí od 1 do 5kV je s vyšším napětím průměr vláken od 290nm do 100nm nižší [17].

## 3.8 Vlastnosti roztoku polymeru

### 3.8.1 Molární hmotnost

Molární hmotnost polymeru má vliv na samotné vlastnosti celého roztoku jako jsou viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost a dielektrické síly. Molární hmotnost ovlivňuje výrobu vláken při procesu zvlákňování. Vyšší molární hmotnost je většinou vyhledávána pro úspěšnější elektrospinning. Vede často k tvorbě vláken s nízkým počtem „beads“ a vyšším průměrem vláken. Obrázek 3-9 znázorňuje, jaké rozdíly nastávají při vyšší molární hmotnosti 148kDa viz. obr.3-9a), kde se vyskytuje nižší počet „beads“ a

nižší molární hmotnosti 68kDa, viz.obr. 3-9b). Molární hmotnost určuje počet monomerních jednotek v molárním řetězci polymer a jeho viskozitu. Zapletení řetězců hraje důležitou roli při zvláknění. Při vyšší koncentraci polymeru zůstává vysoký počet spojení skupin v řetězci, které zajišťují stabilitu roztoku polymeru.



Obrázek 3-9: Elektrospinning komplexu 5% Chitosan/PEO s 10% AcOH, rozdílná molární hmotnost a) 148kDa, b) 68kDa [11]

### 3.8.2 Viskozita

Úspěšnost zvláknování závisí také na hodnotě viskozity polymerního roztoku. Při příliš nízké viskozitě není možno výroby kontinuálních vláken nebo vláken s „beads“. Vyšší viskozita není ale zárukou vždy úspěšné výroby homogenních vláken. Příliš viskózní roztok má problémy s kontinuálním dávkováním materiálu do stříkačky a jehly. Viskozita je také závislá na molární hmotnosti a koncentraci polymeru. Koncentrace polymeru hraje rozhodující roli při určení viskozity v roztoku.

U každého polymeru je oblast ideální viskozity pro zvláknění rozdílná. Vyšší viskozita má u polymeru vyšší hustotu gelu, což je výhodné pro dobré zvláknění, protože tok materiálu mezi jehlou a kolektorem je jen vzácně přerušen. Všechny viskózní tekutiny mají se zvyšující se koncentrací vyšší viskozitu a stávají se pevnějšími a hustějšími. Vyšší viskozita vypomáhá při tvorbě vláken k jejich stejnoměrnosti a jejich prodloužení [9].

Viskozita je měřena reometrem a pro každý polymer je určena podle měření smykových sil v závislosti na smykové rychlosti a teplotě.

### 3.8.3 Koncentrace polymeru

Pro elektrospinning je důležité pracovat s koncentrací polymeru. Je nutné zjistit optimální koncentraci polymeru pro zvláknění, má potom vliv na viskozitu roztoku. S nižší viskozitou je roztok kapalný a tok materiálu je kontinuálnější. S vyšší koncentrací se zvyšuje i viskozita roztoku a dochází k odporu mezi viskózní tekutinou a vynaloženou silou set-up systému při elektrospinningu. Při nízké koncentraci dochází při zvláknění k časté tvorbě „beads“ v užších formách, které se pak vyskytují jako vlákna s vyšším

průměrem, čímž pak dojde k výrobě homogenních vláken ale s vysokým průměrem. Při ideálním elektrospinningu jsou vyhledávány optimální koncentrace, které jsou kapalné a zabraňují problémům při procesu, ale které jsou také dostatečně viskózní, aby byla tvořena kontinuální vlákna bez „beads“. Vysoká viskozita roztoku je určena koncentrací polymeru [9].

### 3.8.4 Povrchové napětí

Další z důležitých parametrů je povrchové napětí roztoku. Patří k těm parametrům, které mohou ovlivnit tvorbu „beads“. Kyseliny, které jsou využívány jako rozpouštědla mají vliv na snížení povrchového napětí [9]. Snížení povrchového napětí by mělo snížit i počet „beads“. Nízké povrchové napětí má vliv na stabilitu roztoku při tvorbě kapky na jehle. V případě že všechny ostatní parametry jsou optimalizovány, je výroba vláken při nízkém povrchovém napětí ideální stav [9].

### 3.8.5 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost je většinou určena typem samotného polymeru, rozpouštědlem a iontovými solemi. S vyšším elektrickým napětím dochází při zvlákňování k redukci průměru vláken. Nízká elektrická vodivost podporuje lepší funkci procesu v oblasti mezi jehlou a kolektorem a pomáhá snadnějšími transportu materiálu na kolektor. Vysoká elektrická vodivost a vysoké napětí vedou k nestabilnímu průběhu procesu, což může způsobit různé hodnoty průměru vláken a tvorbu „beads“. Ačkoliv jsou za vysoké elektrické vodivosti vyráběna vlákna s nízkým průměrem, je tento proces velice špatně kontrolovatelný a nelze zabránit nestejnomyšlnosti vláken a tvorbě „beads“. Přídavek soli NaCl může způsobit efekt mezi ionty polymeru a soli a morfologie vláken a jejich průměr se změní jako např. nízký průměr vláken nebo tvorba „beads“ [9].

## 3.9 Elektrospinning chitinu a chitosanu

Elektrostatické zvlákňování biopolymerů a výsledné vrstvy jsou vhodné pro využití v oblasti biomedicíny. Právě chitosan je pro toto odvětví velice zajímavý polymer díky svým možnostem následných využití jako netkaných textilií, scaffoldů neboli podpůrných konstrukcí pro tkáně, chirurgické nitě a jiné. Schopnost tvorby CS vláken je závislá na vlastnostech roztoku a optimálních parametrech elektrospinningu. Výhoda chitosanu v porovnání s chitinem je, že je rozpustný ve více rozpouštědlech. Práce s chitinem je kvůli nesnadné rozpustnosti velice omezená. Deacetylace chitinu umožňuje i další zpracování za pomoci nově vytvořené polymeru chitosan.

Chitosan se stává díky protonizaci polyelektrolytem a získává charakter kationtového polymeru. Zvláknit kationtové polymery v kyselinách je velice náročné. Tento jev je

popsán jako odpudivé síly iontové skupiny proti elektrickému poli, což často zapříčiňuje tvorbu „beads nebo malých částecek namísto kontinuální výroby vláken [7]. Tento důvod je jen jednou z mnoha možností, které mohou způsobovat problém výroby vláken z chitosanu.

### 3.9.1 Elektrosinning čistého chitosanu

První úspěšný elektrosinning čistého chitosanu byl proveden v roce 2004 (*Ohkawa et al*) [14]. Dříve byl chitosan zvlákňován v kombinaci s jiným polymerem jako jsou PVA nebo PEO. Po roce 2004 byla vlákna vyrobena již z čistého chitosanu. Podmínky k správnému průběhu výroby jsou často rozdílné a nejsou stanovené žádné výchozí hodnoty, které by určovaly za jakých podmínek je elektrosinning chitosanu možný. Jeho parametry se vždy při procesu variabilně nastavují dle vlastnosti vzorku.

Chitosan je vytvořen chemickým procesem a získává výrobou z chitinu své specifické vlastnosti, která jsou u každého polymeru chitosanu rozdílné a individuální jako například stupeň deacetylace. Polymery jsou pak dle výroby rozděleny a pojmenovány viz. tabulka 3-4. Druhy chitosanu se rozlišují zejména stupněm deacetylace a molární hmotností, které jsou u každého produktu popsány.

POLYMER	MOLÁRNÍ HMOTNOST	STUPEŇ DEACETYLACE	ROZPOUŠTĚDLO	DALŠÍ PARAMETRY*
Chitosan 10	+3210 kDA	78%	TFA/MC	15 kV
Chitosan 10	+210 kDA	78%	TFA	15 kV, 15 cm
Chitosan 100	+1310kDA	77%		
Nízká molární hmotnost chitosan	70 kDA	74%	TFA	26 kV, 6,4 cm, 1,2 mL/h
Vysoká molární hmotnost chitosan	500–700 kDA	72%	x	x
Practical grade chitosan	190–375 kDA	75%	x	x
Chitosan		95%	TFA/MC	25 kV, 20 cm
Chitosan	106 kDA	54%	AcOH	3–5 kV, 20mL/min
Chitosan	190–310 kDA	75–85%	AcOH	20 kV, 10 cm, 0,3 mL/h

\* Hodnota elektrického napětí, vzdálenost mezi jehlou a kolektorem, dodávka polymeru do jehly

**Tabulka 3-4: Příklady různých druhů chitosanu [7]**

### 3.9.2 Rozpouštědla a chitosan

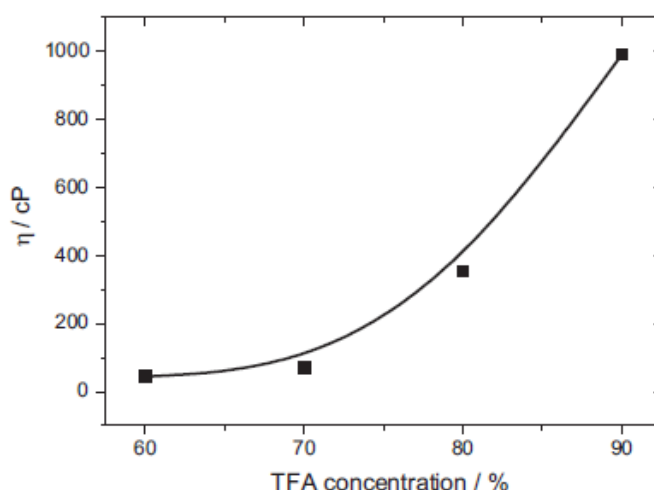
Chitosan je rozpustný v kyselinách. Při přípravě roztoku chitosanu bývají nejčastěji přimíchávány rozpouštědla kyseliny octové (AcOH) a trifluoroctová kyselina (TFA). S TFA rozpouštědlem byl zvlákněn první čistý chitosan [14]. Jiné prostředky jako HCl, etanol, metanol, dichlormetan nebo dimethylsulfoxid byla při pokusech také použita ale za jejich přítomnosti nebyla vyrobena homogenní vlákna. Dodnes se nejvíce používají rozpouštědla AcOH a TFA.

#### TFA jako rozpouštědlo

Kyselina byla využita pro první úspěšné zvláknění chitosanu. Důvody úspěšného zvláknění byly popsány vysvětlením, že aminoskupiny chitosanu mohou s TFA tvořit soli. Tyto soli ničí interakce mezi molekulami chitosanu, což je pro elektrospinning výhodné. Elektricky nabitý materiál na jehle může také ztuhnout, protože roztok s CS se dokáže díky rozpouštědлу rychle odpařit [15].

Ačkoliv jsou s TFA rozpouštědlem vyrobena homogenní CS vlákna, je tato kombinace pro další zpracování velice omezená, protože TFA je škodlivá pro životní prostředí stejně tak toxická a korozivní. Tyto vlastnosti jsou pro další technologické postupy a využití vláken v biomedicíně nemožná.

TFA má také vlastnost, že vlákna jsou tvořena již při nižších koncentracích polymeru [7]. Vyšší koncentrace TFA zvyšuje viskozitu roztoku, a proto je možné již za nižších koncentrací rozpouštědla tvorba vláken, viz. obr. 3-10. Při elektrospinningu CS s jinými rozpouštědly není při tak nízkých koncentracích tvorba vláken možná, protože nedosahují dostatečné viskozity.



Obrázek 3-10: Vliv TFA koncentrace na viskozitu roztoku [16]

Během rozpouštění CS se formují volné aminotrifluoracetáty a je zvýšená elektrická vodivost roztoku a hodnota elektrického napětí musí být při těchto podmínkách snížena. Nízké elektrické napětí může způsobit, že se nevytvoří na povrchu jehly kapka v kónickém tvaru a proces zvláknění se může stát nestabilním. Na základě dalších pokusů bylo také zjištěno, že koncentrace TFA vyšší než 80% komplikuje celý zvláknovací proces a je pro celý systém označena jako nestabilní koncentrace [16].

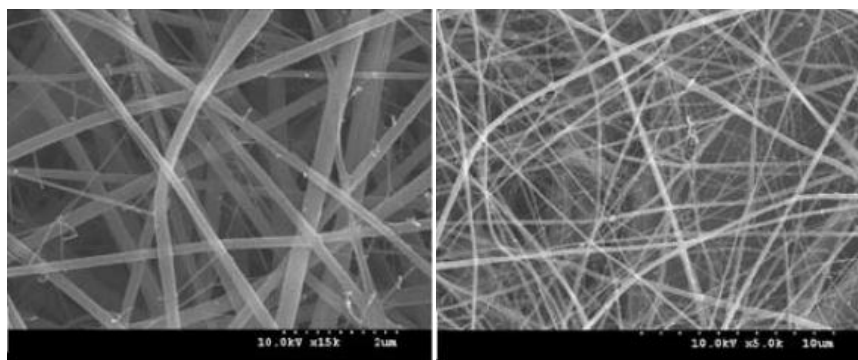
#### TFA a DCM

Při dalších experimentech bylo zjištěno, že se zvýšením koncentrace dichlormetanu v poměru TFA:DCM 70:30 bylo dosaženo lepších výsledků [14]. Vláknina obsahovala menší podíl „beads“, průměr vláken byl nižší, byla vyrobena homogenní vlákna. Koncentrace TFA vyšší než 80% s dichlormetanem byla označena jako nestabilní roztok, jelikož při zvláknění docházelo k častému jiskření, tudíž nežádoucímu efektu při elektrostatickém zvláknování [16].

TFA může způsobit tvorbu malých částecek při zvláknění. Tento jev je udáván jako důsledek existence solí při rozpuštění TFA a CS a projevuje se většinou při vyšších koncentracích rozpouštědla v roztoku [16].

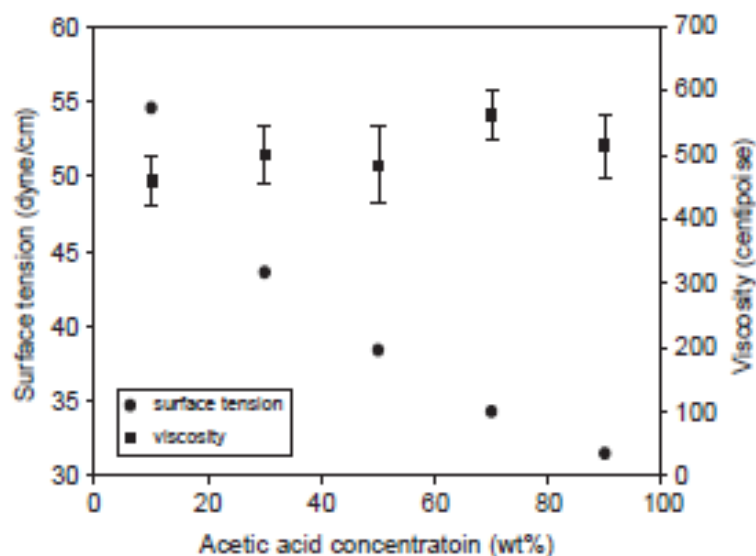
#### Chitosan a AcOH

Čistý chitosan byl zvlákněn i s kyselinou octovou. Kyselina octová snižuje povrchové napětí, což významně ovlivňuje proces zvláknění. Pro srovnání může být udáno zjištění, že u koncentrace od 10 do 90%AcOH se povrchové napětí v CS roztoku sníží od 54,6 k 31,5 mN/m aniž by se viskozita roztoku rapidně snížila, viz. obr. 3-10 [17]. Po pokusech s různými typy CS byla úspěšně vyrobena vlákna za koncentrace 7%CS/90%AcOH, viz. obr. 3-11. Při tom bylo také potvrzeno, že nižší hodnota povrchového napětí dopomáhá lepšímu zvláknění chitosanového roztoku [19]. Obrázek 3-12 ukazuje závislost viskozity a povrchového napětí s koncentrací AcOH.



Obrázek 3-11: Elektrosinning roztoku 7%CS/90%AcOH [19]

Přídavek solí do roztoků je také možností ke zlepšení elektrospinningu. Efekt iontů polymeru a soli zvyšují schopnost tvorby kapky na jehle a zlepšuje prostředí elektrického pole. Jsou tvořena jemnější vlákna, než u jiných případů, kdy je prostřednictvím nestability procesu zabráněno úspěšnosti experimentu. Pro zvláknění s AcOH je nejlepší možností nejvyšší koncentrace rozpouštědla a to 90%AcOH. Vlákna jsou jemná, homogenní, průměr se pohybuje mezi 100 - 300nm. Koncentrace okolo 30%AcOH v CS roztoku způsobuje nižší průměr vláken okolo 60nm, ačkoliv vlákna obsahují také více „beads“.



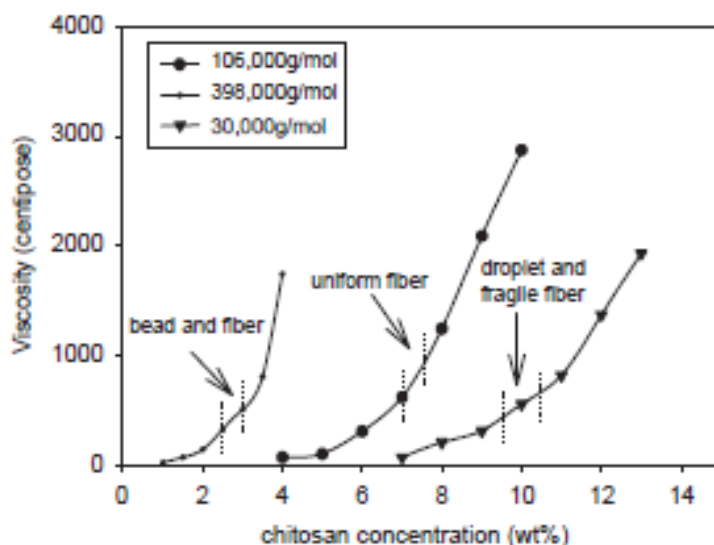
Obrázek 3-12: Vliv koncentrace AcOH na povrchové napětí v 7%CS [17]

Výhoda rozpouštědla AcOH je ve využití v biomedicině. Na rozdíl od TFA je AcOH méně toxická a během zvláknovacího procesu by se měla odpařit.

### 3.9.3 Koncentrace chitosanu

Koncentrace chitosanu v roztoku ovlivňuje morfologii vláken. Bylo zjištěno, že se zvýšením koncentrace CS se přeměňují systémy u zvláknování z tvorby „beads“ a kuliček na propojený systém homogenních vláken [14]. Kritická koncentrace chitosanu se nesmí při procesu zanedbat, protože zvýšení CS koncentrace je také v úzkém spojení s viskozitou roztoku, kdy je zvláknění vzorku při určitém nadměrném množství limitováno. Každý roztok chitosanu má odlišné vlastnosti, protože výroba polymeru je rozdílná. Obrázek 3-13 ukazuje rozdílné působení koncentrace roztoku chitosanu. Při vyšších koncentracích CS roztoku a jeho vyšší molární hmotnosti jsou vytvářena vlákna s „beads“ a částicemi ale jejich průměr je velice nízký cca 60nm a vlákna mají drsný povrch. Morfologie vláken se může se zvýšením koncentrace polymeru dramaticky změnit. Od jemných rovnoměrných vláken koncentrace 6%CS jsou vlákna při 8%CS nestejněměrná, mají podíl „beads“ [17].

Je vždy nutné nalézt správnou rovnováhu mezi koncentrací CS a jejich ideální viskozitou, aby se jejich zvláknění vždy podařilo.



Obrázek 3-13: Vliv koncentrace CS na viskozitu roztoku s 90%AcOH [17]

### 3.9.4 Jiné metody využití ke zlepšení zvláknění CS

#### Alkalická hydrolýza chitosanu

Problém s vysokou viskozitou, která limituje tvorbu vláken, se může řešit speciální metodou. Pomocí hydrolýzy měnící řetězec chitosanu a molární hmotnost je viskozita snížena. Hydrolýza vytváří stabilnější roztok s rozpouštědlem od 70-90%AcOH, vlákna mají pak vyšší kvalitu. Optimální roztok byl vytvořen s CS roztokem, který prošel 48 hodin hydrolýzou. Vytvořené vrstvy měly vyšší obsah pórů, než u chitosanu, který neprošel touto speciální metodou [18].

#### Zabránění tvorby „beads a nežádoucích částecek při CS zvláknování

Velice problematickým jevem při zvláknování CS je výskyt „beads“. Tvorba “beads” je nejčastější problematikou při výrobě vláken. Zabránění jejich tvorby může být provedeno přidáním jiných chemických přísad do roztoku. Adice soli nebo tenzidu způsobuje snížení povrchového napětí a elektrické vodivosti. Adice kationtového nebo aniontového polyelektrolytu ovlivňuje elektrickou vodivost a změnu průměru vláken. Jelikož je chitosan kationtový polymer je ovlivněn i iontovými přísadami a jejich adice může kvalitativně zlepšit výrobu vláken [19].

### 3.9.5 Zvláknování CS s ostatními polymery

Výroba vláken z čistého chitosanu je složitý proces z důvodu neustále kontroly optimálního nastavení zařízení pro zvláknění a jeho případného přenastavení při změnách v koncentracích roztoku polymeru. Právě CS roztoky s ostatními polymery nabízejí



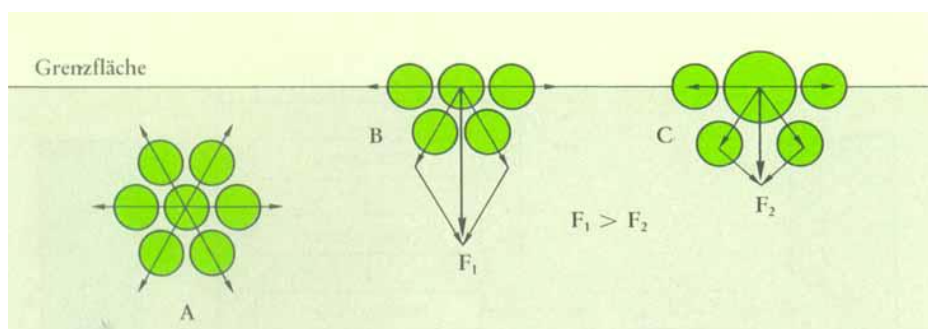
zjednodušení výroby vláken a slibují stabilní a konstantní výsledky než u pokusů s čistým chitosanem. CS je často mísen s PVA, PEO, kyselinou polymléčnou (PLA), polyvinylpyrrolidonem (PVP) a využíván v biomedicíně díky vlastnostem jako je biokompatibilita, antibakteriální vlastnosti a mechanické vlastnosti [7].

### Komplex CS/PVA a CS/PEO

CS s PVA jsou biodegradabilní polymery a jejich kombinace je velice dobře zpracovatelná při výrobě vláken. Ideální koncentrace roztoku je 50:50 CS/PVA. Vlákná jsou rovnoměrná s průměrem od 120 nm. Pokud je množství PVA zvýšeno, je průměr vláken vyšší. Vyšší podíl CS naopak snižuje průměr vláken. Optimální koncentrace u CS byla určena na 7-9%. Vyšší koncentrace nad 9% byla z důvodu vysoké viskozity vyloučena [20]. CS a PEO komplexy vykazují excelentní vlastnosti pro elektrostatické zvlákňování. PEO má schopnost vodíkových vazeb při tvorbě s ostatními makromolekulami, dobré rozpustnosti, má flexibilní lineární řetězce a je biokompatibilní. Konstantní poměr u CS/PEO je 2:3, se zvýšením CS podílu na 60% na nejvyšší možnou 4%CS/PEO koncentraci, která je bez omezení schopna tvořit homogenní vlákna bez „beads“. CS/PEO komplex je často mísen s tenzidy, které vlastnosti roztoku zlepšují a zvlákňování je efektivnější [20].

### 3.10 Tenzidy

Tenzidy mají unikátní vlastnost snížit povrchové napětí roztoku. Jejich působení může mít vliv na výsledný proces zvlákňování chitosanu. Povrchové napětí je součet všech sil, které působí mezi molekulami. Na mezní rovině dochází k dvěma fázím. Při první fázi mají všechny síly stejný směr a mají stejnou velikost. Vzájemné působení mezi molekulami je pak v součtu nula. K povrchovému napětí dojde, když součty působících sil mají rozdílnou hodnotu viz. obr. 3-14 B,C.



**Obrázek 3-14: Diagram sil A: Síly se mezi molekulami kompenzují, B a C Střídající se síly mezi molekulami[21]**

Důležité vlastnosti tenzidů:

- Snížení povrchového napětí
- Tvorba micel

Struktura tenzidů má charakteristické rysy. Tenzid obsahuje hydrofobní a hydrofilní část. Hydrofilní část je tvořena polární skupinou a hydrofobní je tvořena polárním uhlíkovým zbytkům. Hlavička polární části musí obsahovat silně orientované hydrofilní skupiny, aby se tenzid dobře rozpouštěl ve vodě. Nepolární část musí obsahovat dostatečně dlouhý řetězec uhlíků. Řetězec je většinou tvořen z 8-18 uhlíků. Zdroje hydrofobní části jsou často tuky, části zemního oleje, syntetické polymery nebo alkoholy, které mají vyšší molární hmotnost [21].

#### Tvorba micel

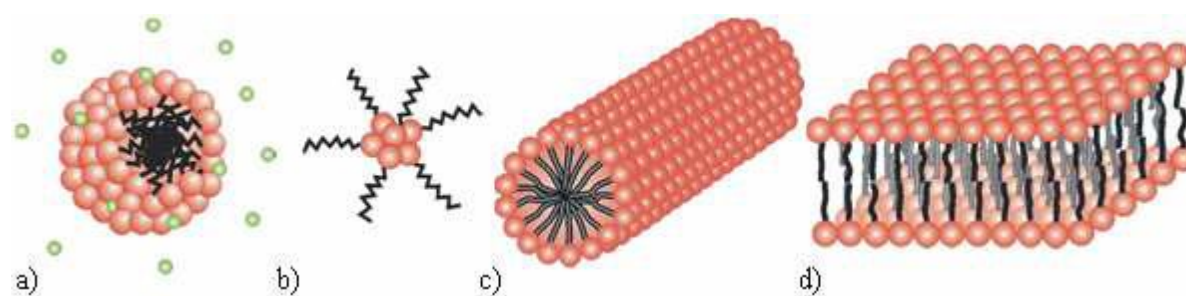
Specifický charakter tenzidů umožňuje tvorbu micel. Micely jsou supramolekulární agregáty, které vznikají prostřednictvím nízkomolekulárních složek. Hydrofilní polární část tvoří vnější stranu agregátu a hydrofobní část se vyskytuje uvnitř agregátu. Tento jev vykazuje, že hydrofobní části micel jsou obklopeny hydrofilními koncovými skupinami a získávají rozpustnost ve vodě. Chování tenzidů a jejich uspořádání se mění s jejich koncentrací. Při rozpouštění tenzidů ve vodě se jejich molekuly shromažďují na povrchu, dokud není plně pokrytý. Se zvýšením koncentrace tenzidu se začínají tvořit micely a jejich uspořádání získává sférický tvar. Další zvýšení až po kritickou micelární koncentraci (CMC) tenzidu způsobuje změnu uspořádání micel [21]. CMC je nejvyšší hodnota tenzidu, kdy je možnost tvorby určité molární formy. Po jejím překročení se micely začínají tvořit samy v libovolném uspořádání. Se zvyšující se koncentrací se shromažďují agregáty ve formě tyčinek a vytváří silnou vrstvu. Když je koncentrace tenzidu ještě zvýšena, tvoří se micely ve dvojitéch vrstvách. Schopnost tvorby micel dělá z tenzidu výjimečný materiál. Tenzidy jsou schopné vytvořit z nerozpustných složek složky rozpustné [22].

Hodnota CMC je ovlivněna mnoha faktory. Jedná se o typ uhlíkového řetězce, ale také teplotu, tlak, vlastnosti hydrofobních a hydrofilních částí a oboustranně nabitých iontů. Kohezivní síly jsou hlavní příčina tvorby agregátů. Tyto síly jsou vyšší než síly působící mezi uhlíkovými řetězci a molekulami vody. Existují také micely, které mají opačný charakter, že jejich vnější strana je hydrofobní a vnitřní hydrofilní. Kromě CMC hodnoty bývají tenzidy označovány také jinými charakteristikami. Jejich hodnota vysvětluje, kolik molekul tvoří micelu. Hodnoty jsou u běžných ale i otočených micel rozdílné. Pro běžné micely se udávají hodnoty 100 a více pro otočené micely jsou hodnoty do 10 molekul [22].

### Tvar micel

Velikost micel je závislá na jejich koncentraci, teploty prostředí a struktury molekul.

Základní typy micel jsou: klasická micela a), otočené micela b), cylindrická micela c), laminární micela d). Viz Obr. 3-15



Obrázek 3-15: Základní typy micel [23]

### Klasifikování tenzidů

Tenzidy jsou podle schopnosti disociace ve vodném roztoku rozděleny do iontové a neiontové skupiny [22]. Jejich klasifikace je vyobrazena v tabulce 3-5.



Tabulka 3-5: Klasifikace tenzidů [22]

Aniontové tenzidy mají záporný náboj a k disociaci dochází prostřednictvím vzniku aktivních aniontů na povrchu. Nejznámější je karboxylová skupina, která umožňuje rozpustnost.

Kationtové tenzidy tvoří na povrchu při disociaci aktivní kationty a mají kladný náboj. Náboj amfoterních a kationtových tenzidů je závislý na hodnotě pH.

Neiontové tenzidy nejsou schopné provést elektrolytickou disociaci. Skládají se většinou z dlouhých polárních uhlíkových řetězců, na jejichž konci se vyskytuje neiontová skupina, která rozpustnost umožní [23].

### 3.11 Elektrospinning roztoků s přídavkem tenzidu

S pomocí tenzidů je povrchové napětí roztoku nižší a jeho přídavek do roztoku polymeru zlepšuje průběh elektrostatického zvlákňování. Tenzidy zvyšují šanci na úspěšný elektrospinning a snižují průměr vyrobených vláken. Tenzidy mohou také zlepšit elektrickou vodivost, mohou snížit povrchové napětí, viskozitu a celkově ovlivnit zvlákňování polymeru.

Neiontové tenzidy

Tyto tenzidy mění v některých případech vlastnosti polymeru, např. Jejich viskozitu nebo povrchové napětí.

Příklad neiontových tenzidů: Tween 20 (Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate), Triton RX-450 (Octylphenol Ethoxylates), Brij 35( Polyoxyethylene lauryl ether), Triton RX-100(Alkylphenylpolyethylenglycol)

Iontové tenzidy

Iontové tenzidy zlepšují elektrickou vodivost, snižují průměr vláken a zabraňují vzniku „beads“ při výrobě nanovláken.

Iontové tenzidy se ještě dělí na:

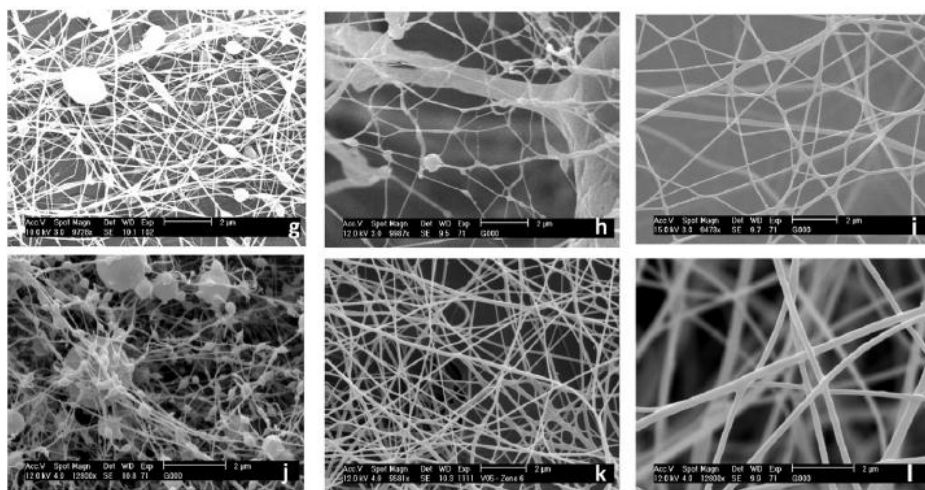
- aniontové tenzidy
- kationtové tenzidy
- amfoterní tenzidy

Příklad iontových tenzidů: DTAB (dodecyl trimethyl ammonium bromide), CTAB(cationic cetyltrimethyl ammonium bromide), SDS (sodium dodecyl sulfate)

Tvorba „beads“

Pokusy s neiontovými tenzidy TRITON RX-450 potvrdily, že morfologie vláken byla po přidání tenzidu změněna. Průměr vláken a povrchové napětí bylo sníženo. I přes tyto změny tenzid nezabránil tvorby beads, ačkoliv se jejich počet nezvyšoval[26]. Zobrazení 3-16 znázorňuje vliv koncentrace kyseliny octové chitosanu a tenzidu. CS s 90%

kyselinou octovou vytváří vlákna bez beads. Při adici tenzidu Tween 20 je hodnota tvorby beads velmi nepatrně ovlivněna [11].



**Obrázek 3-16: Elektrosponing CS (Molární hmotnost 68kDa) s adicí neiontového Tween 20, koncentrace AcOH 10%,50% a 90%( g), (h), (i) a bez tenzidu (j), (k), (l) [11]**

### Elektrická vodivost

Iontové tenzidy mohou ovlivnit elektrickou vodivost roztoku a její hodnotu zvýšit. Například tenzid DTAB při zvláknění spolu s polymerem PEO zvýšil hodnotu elektrické vodivosti [24]. Při pokusech totožného tenzidu v komplexu s polystyrenem se zvýšila třikrát elektrická vodivost než u vzorku bez přidání tenzidu [26].

### Viskozita

Viskozita roztoku je závislá na koncentraci polymeru nebo rozpouštědla. Přidání tenzidu může snížit viskozitu roztoku. Například při přidání tenzidu Tween 20 roztoku s CS byla viskozita vzorku nižší [11]. Ostatní tenzidy ovlivňovaly změny viskozity při pokusech velice nepatrně [26]. Další experiment s kationtovým tenzidem DTAB a CTAB změnil viskozitu roztoku se zvýšením jeho koncentrace. Přidání tenzidu do roztoku s 8%polykarbonát(PC) viskozitu vzorků také nezměnila [29].

### Průměr vláken

Průměr vláken se s přidáním neiontového tenzidu Tween 20 v 7%CS roztoku snížil [11]. Pokus zvláknění PVP a přidání neiontového tenzidu Triton RX-100 vykázal značné snížení průměru vláken [27] viz. obr. 3-19

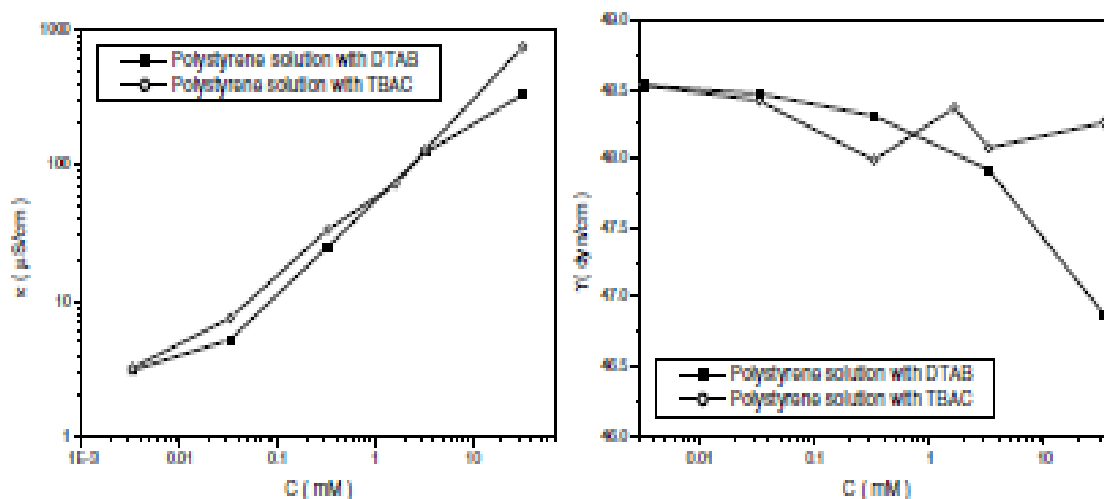
### Povrchové napětí

Tenzidy mají přímý vliv na snížení povrchového napětí roztoku. Při pokusu s roztokem CS/PEO bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace rozpouštědla AcOH snížilo povrchové

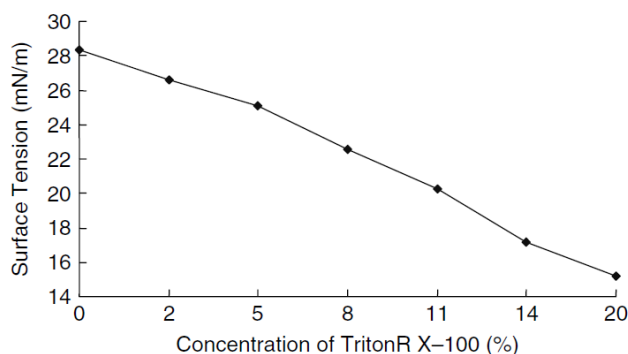
napětí [11]. Přidáním kationtového tensidu DTAB do roztoku s polystyrenem se změnilo povrchové napětí při zvýšení koncentrace tensidu [26]. V zobrazení 3-17 jsou poukázány změny povrchového napětí s tensidy DTAB a TBAC.

#### Koncentrace tensidu

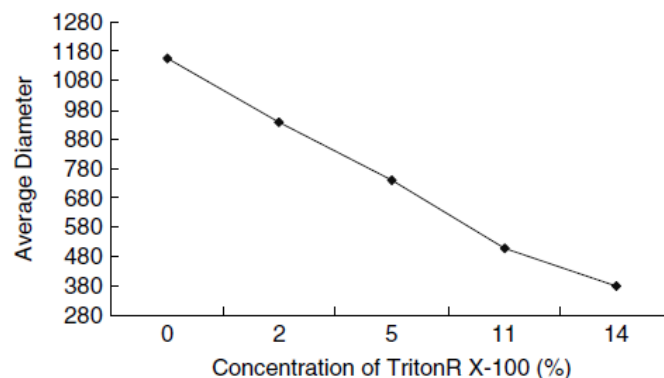
Různé koncentrace tensidu mohou změnit jejich působení v roztoku. Se zvýšením koncentrace může být snížena elektrická vodivost, povrchové napětí a viskozita roztoku. Vyšší koncentrace kationtového tensidu ovlivnila i průměr vláken. Vláknina měla u mnohých experimentů nižší průměr [26]. Zobrazení 3-18 ukazuje, že se elektrická vodivost při zvýšení koncentrace tensidů DTAB a TBAC zvýšila. Další znázornění vykazuje snížení povrchové napětí se zvýšenou koncentrací tensidu [26]. Obr. 3-17 ukazuje vliv koncentrace tensidu na povrchové napětí.



Obrázek 3-17: Vliv koncentrace kationtové tensidu na elektrickou vodivost a povrchové napětí [26]



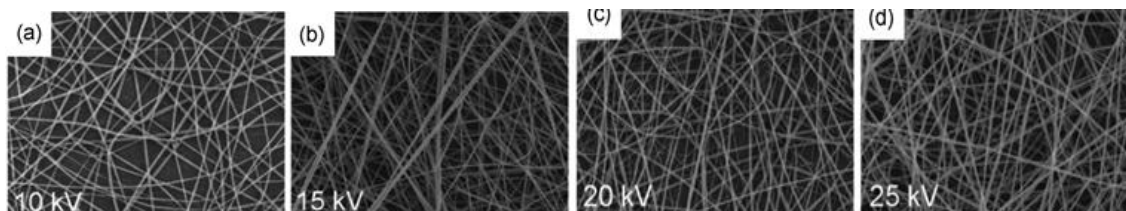
Obrázek 3-18: Závislost povrchového napětí roztoku na koncentraci tensidu Triton X-100 polymeru PVP [27]



Obrázek 3-19: Závislost průměru vláken na koncentraci tenzidu/ PVP [27]

### Hodnota vysokého napětí

Hodnota vysoké napětí s pomocí tenzidů mohou zlepšit zvláknění polymeru. Při experimentu s kationtovým tenzidem CTAB bylo zaznamenáno, že napětí 10kV nemůže překonat povrchové napětí roztoku a nedojde zde k tvorbě kapky v kónickém tvaru. Napětí přesahující 10kV vytvářelo úspěšně vlákna [29]. Obrázek 3-20 zobrazuje vliv vysokého napětí a tenzidu na zvláknění.



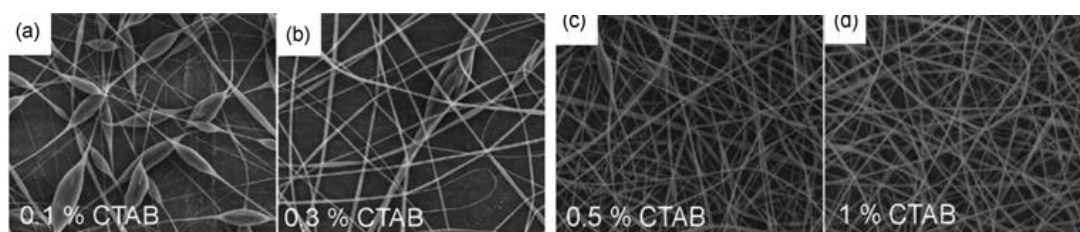
Obrázek 3-20: Hodnota vysokého napětí při elektrospinning 12%PC s kationtovým tenzidem CTAB [29]

### 3.12 Příklady využití jednotlivých tenzidů

V tabulce 3-6 jsou vyobrazena působení kationtového tenzidu DTAB. Tenzid měl vliv na elektrickou vodivost a také na viskozitu. Vliv na povrchové napětí nebyl v pokusu prokázán [26]. U tenzidu DTAB přidaného s polystyrenem bylo zjištěno, že jeho změna koncentrací ovlivnila tvorbu „beads“ [29]. Při nižších koncentracích tenzidu vznikly vyšší počty míst s „beads“. CTAB zvýšilo elektrickou vodivost, snížilo viskozitu a zvláknění se zrychlilo. CTAB neměl na povrchové napětí vliv.

DTAB Koncentrace	Elektrická vodivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Viskozita ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	Povrchové napětí ( $\text{mN}/\text{m}$ )
0	0	124	28,35
0,1%	0,12	101,5	28,83
0,3%	0,30	99,0	28,31
0,5%	0,58	99,1	28,55

**Tabulka 3-6: Vlastnosti PC roztoku s rozdílnými koncentracemi tenzidu DTAB [29]**



**Obrázek 3-21: Elektrospinning roztoku PC s rozdílnými koncentracemi tenzidu CTAB**

Tabulka 3-7 ukazuje rozdíly vlastností roztoku s polykarbonátem, bez a s tenzidem.

Konecna ce PC	Viskozita ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )		El. vodivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		Povrchové napětí ( $\text{mN}/\text{m}$ )	
	PC	PC/CTAB	PC	PC/CTAB	PC	PC/CTAB
8%	31,9	28,7	0	0,52	27,49	27,66
10%	52,2	50,8	0	0,49	28,25	28,06
12%	124,0	96,7	0	0,41	28,35	28,55
14%	248,5	208,6	0	0,34	29,05	29,80

**Tabulka 3-7: Charakteristiky roztoku PC s a bez přidavku tenzidu [29]**

Tenzidy mění vlastnosti polymerů velice rozdílně. Při některých experimentech byl zaznamenán vliv tenzidů na povrchové napětí beze změn (polykarbonát s DTAB) [29]. Na druhou stranu se při pokusu roztoku polystyrenu s DTAB snížilo povrchové napětí a



zvláknění bylo úspěšnější než bez přidání tenzidu [26]. Tentýž problém nastal u neiontových tenzidů, u kterých bylo povrchové napětí v případě kombinace tenzidu Triton X-100 s polymerem PVP sníženo [27], ale v dalších experimentech nebylo prokázáno (kombinace Tween 20 s CS) [11]. Při zvýšení koncentrace tenzidů byly vlastnosti roztoku s polymerem změněny a elektrospinning byl úspěšný. Bylo také prokázáno, že zvýšená koncentrace rozpouštědla může změnit chování tenzidu v roztoku a jeho vliv snížit [11]. Viskozita roztoků byla s přidavkem tenzidu vždy snížena a zvýšení koncentrace tenzidů tento jev znásobila [29]. Kationtové tenzidy prokazují vyšší ovlivnění vlastnosti roztoku s polymery než neiontové, snižují průměr vláken, povrchové napětí a zvláknění se zlepšuje např.: DTAB/PAN [31], CTAB/DTAB s PC [7]. Tenzidy všeobecně mění morfologii vláken a vlastnosti roztoků a jejich vliv je závislý na koncentraci tenzidu ale i koncentraci polymeru a rozpouštědla.

## 4 Materiály a metody

Elektrostatické zvlákňování polymerního roztoku chitosanu

V teoretické části jsou popsány základy k problematice elektrospinningu chitosanu. Informace v teoretické části slouží k sestavení a přípravě materiálu a techniku pro provedení experimentů. Zvláštní pozornost je zaměřena na přípravu roztoku chitosanu rozpuštěném v kyselině octové, jejíž koncentrace se pohybuje v minimálním množství. Přidání tenzidu má za úkol umožnit výrobu vláken i přes sníženou koncentraci rozpouštědla

Výroba vláken je závislá na použití specifických materiálů a techniky. Využité materiály a metody pro výrobu, zvláště technika pro určení morfologie vláken a charakteristik roztoku je v této kapitole detailně popsána.

### 4.1 Příprava roztoku

Pro přípravu roztoku byly použity různé koncentrace kyseliny octové (AcOH), které byly smíchány spolu s chitosanem. Jako pomocný přídatek ke zlepšení elektrospinningu byly vybrány konkrétní typy tenzidů. Vybrané materiály jsou popsány v tabulce 4-1.

Výběr chitosanu se řídil podle hodnoty molární hmotnosti a stupně deacetylace. Pro experimenty byl vybrán chitosan 95/500 (Heppe Medical Company, Německo) .

#### 4.1.1 Přidání tenzidu při nízkých koncentracích AcOH

Elektrostatické zvlákňování homogenních CS vláken je možný v současnosti při vysokých koncentracích rozpouštědla. Konkrétně u kyseliny octové se jedná o 90% množství v roztoku. Pro dosažení cíle vyrobit homogenní vlákna při nízkých koncentracích AcOH byl do roztoku zamíchán pomocný přídatek tenzid.

Tenzidy jsou rozděleny podle jejich vlastností. Každý tenzid zastupuje jednu skupinu s rozdílnými charakteristikami.

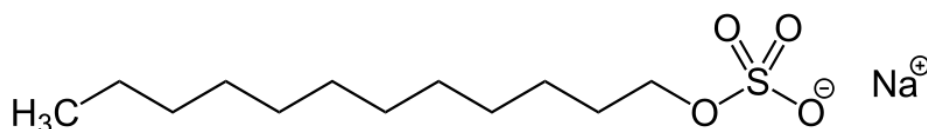
Skupiny byly rozděleny na :

- Aniontové tenzidy
- Kationtové tenzidy
- Neiontové tenzidy

Použité materiály: Tenzidy	
Aniontové tenzidy	<b>SDS</b> (Sigma Aldrich, Německo) Mw: 288,38 g/mol ; cmc 7,9mM
Kationtové tenzidy	<b>LAE</b> (Vedeosa, Španělsko) Mw:421,02 g/mol ; cmc 0,0097mM.
	<b>DTAB</b> (Sigma Alldrich, Německo) Mw: 308,3 g/mol ; cmc : 14,6mM
Neiontové tenzidy	<b>Triton X 100</b> (Ferak, Německo) Mw: 647 g/mol ; cmc 0,26 mM.
	<b>Tween 20</b> (AppliChem, Německo) Mw: 1227,72g/mol ; cmc 0,06 mM.
Materiál pro přípravu zvláknovacího roztoku	
Chitosan (CS) 95/500, (Hepe Medical Company, Německo)	
Kyselina octová (AcOH)	

**Tabulka 4-1: Použité materiály**Aniontové tenzidy

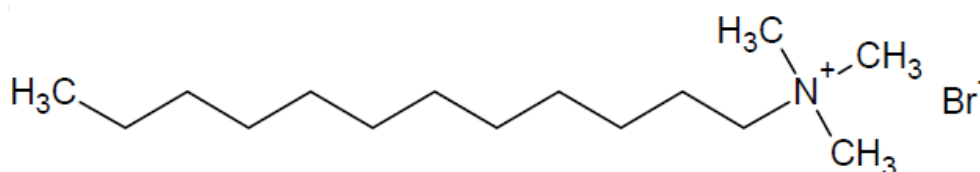
Zástupce pro tuto skupiny byl vybrán tenzid SDS - sodium dodecyl sulfate(Sigma Aldrich, Německo) SDS má molární hmotnost 288,38 g/mol a cmc 7,9mM. Chemická struktura je  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ . Obrázek 4-1 zobrazuje chemickou strukturu tenzidu SDS.

**Obrázek****4-1: Chemická struktura tenzidu SDS [23]**

Kationtové tenzidy

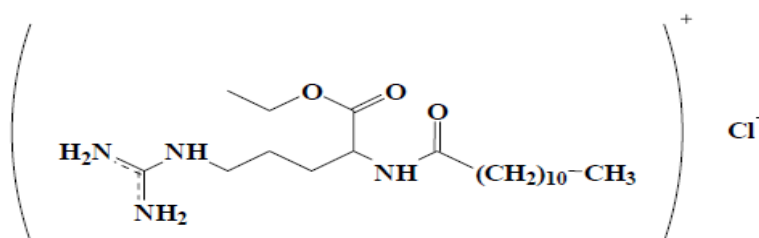
K této skupině patří tenzid DTAB (dodecyl trimethyl ammonium bromide) a LAE (Ethyl lauroyl arginate).

DTAB (Sigma Alldrich, Německo) s molární hmotností 308,3 g/mol a cmc 14,6mM. Chemická struktura je  $C_{15}H_{34}BrN$  [35]



Obrázek 4-2: Chemická struktura tenzidu DTAB [23]

LAE (Vedeosa, Španělsko) se speciálním názvem Mirenat-G je vyráběn jako 10% koncentrát v HCl. Chemická název zní Ethyl-N $\alpha$ -dodecanoyl-L-arginate-HCl s molární hmotností 421,02 g/mol a cmc 0,0097mM. Chemický vzorec je  $C_{20}H_{41}N_4O_3Cl$ . [36] Chemická struktura tenzidu LAE v HCl je vyobrazena na obrázku 4-3.



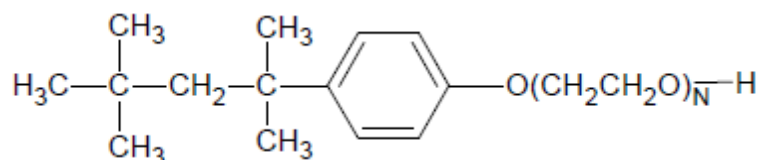
Obrázek 4-

3: Chemická struktura tenzidu LAE jako koncentrát v HCl [36]

Neiontové tenzidy

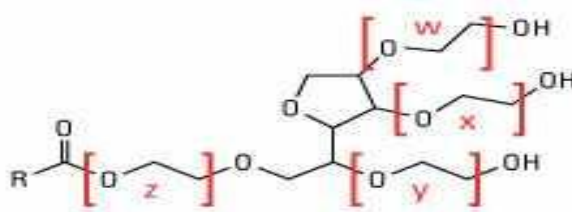
Jako neiontový tenzid byl vybrán tenzid Triton X100 – Octylphenoxypolyethoxyethanol (Ferak, Německo).

Tenzid má molární hmotnost 647 g/mol a cmc 0,26 mM. Na obrázku 4-4 je zobrazena chemická struktura.



Obrázek 4-4: Chemická struktura tenzidu Triton X100 [22]

Jako druhý neiontový tenzid byl vybrán tenzid Tween 20 - polyoxyethylensorbitanmonolaurát (AppliChem, Německo). Molární hmotnost tenzidu je 1227,72g/mol a cmc 0,06 mM. Chemický vzorec je  $C_{58}H_{114}O_{26}$ . Na obrázku 4-5 je zobrazena chemická struktura tenzidu.



Obrázek 4-5: Chemická struktura tenzidu Tween 20 [41]

#### Výpočet koncentrace tenzidů v CS roztoku

Při práci s tenzidy je důležité zohlednit jejich kritickou micelární koncentraci (cmc). Tenzidy mají totiž odlišné chování, pokud se jejich koncentrace pohybuje pod nebo nad jejich cmc. U každého tenzidu byly vypočítány 3-4 koncentrace, které se pohybovaly v okolí cmc hodnoty a byl pozorován vliv koncentrace tenzidu pod a nad cmc.

Kritická micelární koncentrace byla vyhledána podle referencí, literatury a údajů uvedených od výrobce. Koncentrace pro celý roztok byla vypočítána podle vzorce (6). Pro výpočet je důležité znát molární hmotnost a cmc tenzidu.

$$x = \frac{cmc \cdot Mw}{\rho} \quad (6)$$

s: x: Vypočítaná koncentrace [%]

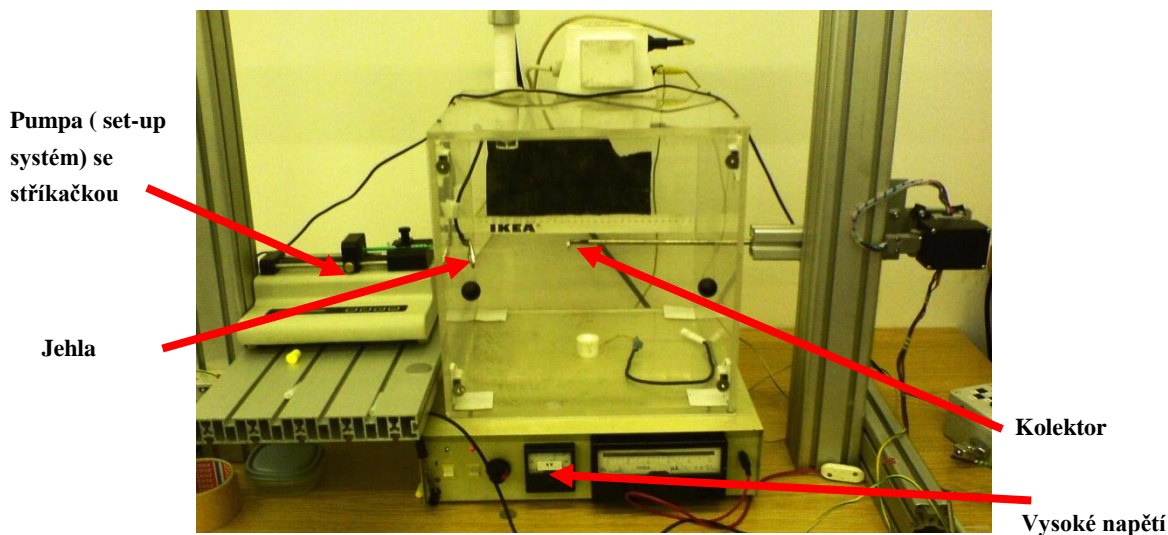
Cmc: kritická micelární koncentrace [Mol/l]

Mw :Molární hmotnost [g/Mol]

$\rho$ : Hustota [g/l]

## 4.2 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování je umožněno zařízením pro elektrospinning. Pumpa dávkuje polymerní roztok v horizontálním směru, má variabilní možnost nastavení vysokého napětí, programovatelnou pumpu s jehlou a plochým kulatým kolektorem.



Obrázek 4-5: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování

### Elektrospinning: Nastavení

Nastavení zařízení pro elektrospinning jsou detailně popsány v kapitole 5.

### Pumpa a rychlost dávkování polymerního roztoku

Pumpa, která je částí zařízení pro zvlákňování, má funkci dodat určité množství roztoku do jehly. Pumpa má nastavenou konstantní hodnotu rychlosti dávkování polymerního roztoku. Rychlost dávkování polymerního roztoku, je důležitá hodnota, která je využita při výpočtu střední a maximální rychlosti proudu ve středu jehly. Tento výpočet a výpočet smykové rychlosti slouží k určení viskozity roztoku na hrotu jehly při elektrospinningu.

## 4.3 Určení morfologie vláken a charakteristiky roztoku

### 4.3.1 REM

Morfologie nanovláken byla analyzována elektronovou skenovací mikroskopií (SEM Phenom-World). Před analýzou byly vzorky pokryty jemnou vrstvou zlata. Průměr vláken byl měřen pomocí systému pro mikroskopií u náhodně vybraných vláken.

### 4.3.2 Měření povrchového napětí

Aby mohly být změřeny vzorky s různou koncentrací CS, byly vzorky měřeny dvěma různými metodami. Byly využity tenziometry první tzv. Wilhelmy technika a druhý typ destičkové metody. Tyto metody pracují na stejném principu ale rozlišují se na základě jiné zkušební geometrie.

Pro určení povrchového napětí u roztoku s 3-4%CS koncentrací byl využit tenziometr (Krüss, Německo) pracující na principu destičkové metody. Byla připravena kádinka o objemu 5-10ml, která byla naplněna měřeným roztokem. Destička z platiny byla ponořena do kapaliny v tu chvíli, když destička zaregistrovala kontakt s povrchem. Prostřednictvím působící síly po délce celé destičky bylo vypočítáno povrchové napětí. Pokud má destička optimální zakrytí, leží v kontaktním úhlu v blízkosti 0° [37].

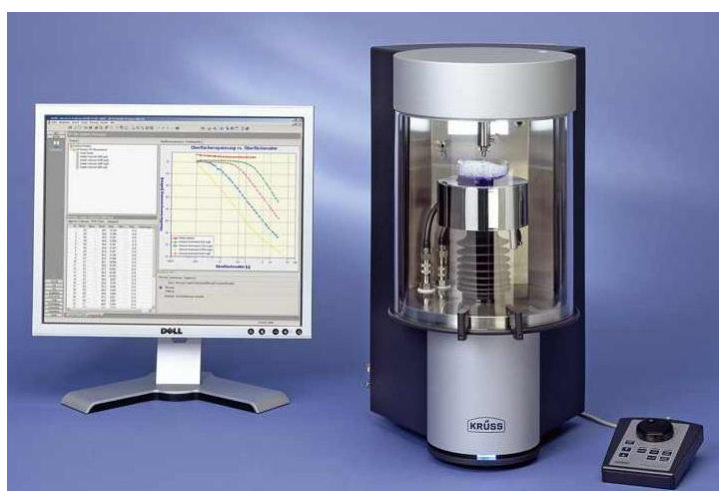
Pro výpočet povrchové napětí destičkové metody a Wilhelmy techniky (7):

$$\gamma_{lv} \cos 0^\circ = \frac{F}{p} = \frac{\Delta m g}{\pi d} \quad (7)$$

S:  $\gamma_{lv}$ : Povrchové napětí[mN/m]

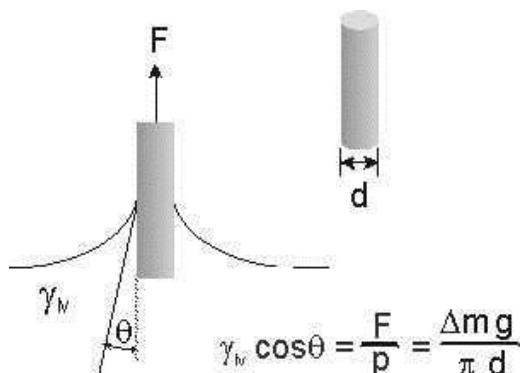
F: působící síla[mN]

p : pokrytí [m]



Obrázek 4-6: Tenziometer, Krüss BP 101 pro měření povrchového napětí [37]

Pro určení povrchového napětí roztoků s 5-6%CS koncentrací byl použit tenziometr Wilhelmiho techniky, který je schopný měřit i vysoce viskózní roztoky. Metoda má podobný princip jako destičková metoda. Měřicí složka je zde malý drátek, který se ponoří do roztoku a registruje po určitý čas optimální pokrytí po celém drátku. Přitom měřená velikost je síla ( $F$ ) proti délce ( $l$ ). Rozdíl mezi dvěma metodami spočívá v průběhu měření. U Wilhelmiho techniky se provádí ponoření drátku opakovaně a je zohledňována také hmotnost zbytku polymeru na drátku viz. obr 4-7 [38].



Obrázek 4-7: Ponoření drátku do roztoku s polymerem u Wilhelmy techniky [38]

#### 4.3.3 Reologie, viskozita

Dynamická viskozita byla měřena jako funkce smykové rychlosti roztoku. Pro zpracování dat a měření byl využit program HAAKE MARS Modular Advanced Rheometer System (Thermo Scientific). Určení smykové rychlosti bylo odvozeno z výpočtu maximální a střední rychlosti proudu roztoku v jehle. Hodnota viskozity byla měřena ihned po přípravě roztoků z důvodů možných stárnutí roztoků. Technika reometr měří na bázi určené smykové rychlosti roztoku při elektrospinningu [39].





Obrázek 4-8: Reometr, přístroj pro určení dynamické viskozity [39]

#### 4.3.4 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost byla měřena přístrojem Almeno 259 (Ahlborn, Velká Británie). Přístroj obsahuje čidlo, na jehož špičce ozubení, kde dochází k detekci elektrické vodivosti. Špička čidla je ponořena do roztoku, tak aby její ozubení bylo celkově pokryto roztokem. Měření je pro každý roztok 3 krát opakováno.



Obrázek 4-9: Měřicí přístroj Almeno pro měření elektrické vodivosti [40]

#### 4.3.5 pH výpočet

Pro určení pH CS roztoku byl využit tento vzorec (8):

Vzorec pro pH hodnotu při slabých kyselinách ( $4,5 < pK_s < 9,5$ ):

$$pH = \frac{1}{2} * (pK_s - \lg c(HA)) \quad (8)$$

S       $pK_s$ :  $pK_s$  hodnota kyseliny

$C(HA)$ : Molární koncentrace protonů kyseliny [mol/l]

## 5 Experimentální část

### 5.1 Úvod

Experimentální část byla rozdělena do dvou fází. První část se zabývala elektrostatickým zvlákněním chitosanu a druhá část zvlákněním chitosanu s přidavkem tenzidů. Při experimentech byla sledována produkce a morfologie vláken a vlastnosti roztoku.

#### Plán experimentů

##### 1. Fáze

CS/AcOH bez přidavku tenzidů

Pro pozdější porovnání vlivu tenzidů byly připraveny a zvlákněny roztoky CS v různých koncentracích AcOH. Výsledky této řady byly základem pro porovnání roztoků s a bez přidavku tenzidu

Pokusy:

CS v koncentraci 3-7%(w/t) byl rozpuštěn v různé koncentraci AcOH (90%,80%,70%,60%,50%,40%,30%,20% a 10%). Roztok byl míchán na magnetické míchačce po dobu 24hodin při laboratorní teplotě (23°C).

##### 2. Fáze:

Cs/AcOH s přidavkem tenzidů

Pokusy:

- 1.Řada

Pro určení vlivu tenzidů byly v první řadě připraveny roztoky 3%CS/10%AcOH s přidavkem tenzidů. Charakter a výsledky pokusů byly pozorovány a vyhodnoceny.

- 2.Řada

Po vyhodnocení experimentů v první řadě byly vybrány nejlepší výsledky s přidavkem tenzidu a podle stejných parametrů a nastavení byly připraveny nové roztoky, které byly zvlákněny. Při těchto pokusech byl především pozorován vliv CS a AcOH koncentrace a tenzidu.

- 3.Řada

Pokusy ve třetí řadě sloužily ke komplexnímu vyhodnocení pokusů z první a druhé řady. U vybraných vzorků byly připraveny různé koncentrace CS/AcOH a výběr tenzidů se zúžil na dva, Triton X100 a Tween 20. K určení postupu pro výrobu pH neutrálních

chitosanových vláken bylo provedeno měření povrchového napětí, elektrické vodivosti, viskozity a výpočet pH.

## 5.2 Nastavení parametrů zařízení pro zvlákňování

### 5.3.1 Elektrospinning

Jehlové elektrostatické zvlákňování bylo prováděno se stříkačkou o objemu 1 ml, která byla naplněna zvlákňovacím roztokem. Jehla o vnitřním průměru 0,4 mm byla připojena na kladně nabitou elektrodu. Kolektor byl potažen aluminiovou fólií a upevněn na podložku pro kolektor. Elektrické napětí pro tvorbu elektrického pole mezi jehlou a kolektorem bylo nastaveno na 30kV. Polymer byl dávkován rychlostí 15 ml/h. Vzdálenost mezi jehlou a kolektorem bylo nastaveno na 10-11cm. Pro všechny experimenty byly dodržovány stejné parametry elektrospinningu. Parametry nastavení elektrospinningu byly určeny s pomocí referencí provedených experimentů 3%CS/90%AcOH, viz. kapitola Teoretická část. Konkrétní nastavení jsou v tabulce 5-1 popsány.

Nastavení	
Objem stříkačky	1ml
Tvar jehly	plochá
Průměr jehly	0,4mm
Objemový proud	0,15ml/hodinu
Vysoké napětí	30kV
Rozmezí jehly a kolektoru	10-11cm
Typ kolektoru	Kulatý plochý kolektor pokrytý alumiem

**Tabulka 5-1: Nastavení zařízení elektrospinningu**

### 5.3.2 Charakteristiky roztoku

#### Měření povrchového napětí

K měření povrchového napětí bylo využito dvou metod měření. Jejich princip a nastavení jsou popsány v tabulce 5-2.

Metoda	Metoda destičky	Wilhelmova technika
CS Koncentrace	3%-4% CS roztoky	5%-6% CS roztoky
Struktura roztoku	Roztoky s nízkou viskozitou	Roztoky s vysokou viskozitou
Teplota	23°C	23°C
Doba měření pro jeden roztok	10min	3 hodiny
Měřicí těleso	Platina	Drátek
Speciální ošetření	Acetonový plamen	Etanolový plamen

**Tabulka 5-2: Rozdíly mezi destičkovou metodou a Wilhelmovou technikou**

### Reologie

Dynamická viskozita byla vypočítána pomocí funkce smykové rychlosti roztoku na jehle. Smyková rychlost je vypočtena s pomocí maximální rychlosti proudu. Vypočítané hodnoty jsou popsány v tabulce 5-3. Pro výpočet bylo využito vzorce, který byl zmíněn v kapitole teoretická část.

<b>Rychlost proudu toku na jehle</b>		
Střední rychlost proudu toku	[mm/s]	0,33
Maximální rychlost proudu toku	[mm/s]	0,66
Smyková rychlost při elektrospinningu	[1/s]	3,32

**Tabulka 5-3: Výpočet rychlosti dávkování polymeru**

### Výpočet koncentrace tenzidů

Tenzid SDS byl připraven ve čtyřech různých koncentracích. První vzorek měl hodnotu pod cmc, druhý vzorek byl naměřen v cmc hodnotě, třetí vzorek dvojnásobnou a čtvrtý čtyřnásobnou hodnotu vzorku druhého. SDS je pevný jemný prášek.

Tenzid DTAB, Triton X100 a Tween 20 byly naměřeny ve třech rozdílných koncentracích. První vzorek měl hodnotu pod cmc, druhý vzorek byl naměřen v cmc hodnotě, třetí vzorek dvojnásobnou hodnotu cmc hodnoty. Tenzidy TritonX100 a Tween 20 jsou kapalné a tenzid DTAB je vyroben v podobě jemného prášku.

S LAE byly namíchány 3 různé koncentrace. První vzorek měl hodnotu pod cmc, druhý vzorek měl dvojnásobnou hodnotu první naměřené hodnoty, třetí koncentrace má čtyřnásobnou hodnotu první naměřené hodnoty. LAE je vytvořena jako 10% koncentrát v HCl. Pro správný výpočet musí být jeho hodnota desetkrát navýšena. LAE je dodáván v kapalném stavu.

Pro výpočet je použita kritická micelární koncentrace tenzidu udávaná v jednotkách mol [Mol] Celkové výsledky jsou přepočteny do jednotek milimol [mM]. K tenzidům, které vykazovaly změny při elektrospinningu, byly doplňkově naměřeny další koncentrace, aby byla detailně prošetřena změna a vliv koncentrace na elektrostatické zvlákňování. Provedené experimenty jsou shrnuty v tabulkách 5-4 –5-7.

**1.Fáze**

Metoda	Elektrospinning	Povrchové napětí	Viskozita	El. vodivost
Roztok:				
3%CS/10% AcOH	X	X	X	X
3%CS/20% AcOH	X	X	X	X
3%CS/30% AcOH	X	X	X	X
3%CS/40% AcOH	x	X	x	X
3%CS/50% AcOH	x	X	x	X
3%CS/80% AcOH		X		
4%CS/10% AcOH	x	X	x	X
5%CS/10% AcOH	x	x	x	X
6%CS/10% AcOH	X	x	x	X
6%CS/20% AcOH	X	x	x	x
6%CS/30% AcOH	X	x	x	x
6%CS/40% AcOH	X	x	x	x
6%CS/50% AcOH	X			
6%CS/60% AcOH	X			
6%CS/70% AcOH	X			
6%CS/80% AcOH	X			
6%CS/90% AcOH	X			
7%CS/10% AcOH	X	x	X	X

x = provedení zvláknění nebo měření u daného roztoku

**Tabulka 5-4: Popis koncentrací a jejich měření pro experimenty 1.Fáze**

**2.Fáze, 1.řada**

Roztok	Metoda	Elektrosp.	Povrchové napětí	Viskozita	El. vodivost		Roztok	Metoda	Elektrosp.	Povrch.nap.	Viskozita	El. V.
3% CS/10% AcOH		-	-	-	-		3% CS/10% AcOH		-	-	-	-
Tenzid: Tween20	0,044mM	X					Tenzid:LAE	0,0078mM	X	X	X	X
	0,067mM	X						0,016mM	X	X	X	X
	0,13mM	X						0,026mM	X	X	X	X
	0,24mM	X	X	X	X			0,78mM	X			
	0,48mM	X	X	X	X			1,6mM	X			
	0,96mM	X	X	X	X			2,6mM	X			
	1,62mM	X	X	X	X							
	2,56mM	X	X				Tenzid:TritonX100	0,18mM	X	X	X	X
	5,13mM	X	X					0,24mM	X	X	X	X
	10,25mM	X	X					1mM	X	X	X	X
								9,4mM	X	X	X	
Tenzid: SDS	5mM	X	X					141mM	X		X	
	7,9mM	X	X					282mM	X	X	X	
	15mM	X										
	30mM	X										
Tenzid:DTAB	10mM	X	X	X								
	14,6mM	X		X								
	30mM	X	X	X								

x = provedení zvláknění nebo měření u daného roztoku

**Tabulka 5-5: Popis koncentrací a jejich měření pro experimenty 2.Fáze, 1.řady**

**2.Fáze, 2.řada**

	Metoda	Elektrospinning	Povrchové napětí	Viskozita	El. vodivost
Roztok:					
4%CS/10% AcOH/Tween20	0,96mM	x	X	X	X
5%CS/10% AcOH/Tween20	0,96mM	X	X	X	X
6%CS/10% AcOH/Tween20	0,044mM	X			
	0,067mM				
	0,13mM	X			
	0,24mM	X			
	0,48mM	X			
	0,96mM	X	x	X	X
	1,62mM	X			
	2,56mM				
	5,13mM	X			
6%CS/10% AcOH/TritonX100	0,18mM	x		X	X
6%CS/20% AcOH/Tween20	0,96mM	X	x	X	X
6%CS/30% AcOH/Tween20	0,96mM	X	x	X	X
7%CS/10% AcOH/Tween20	0,96mM	X		X	X

x = provedení zvláknění nebo měření u daného roztoku

**Tabulka 5-6: Popis koncentrací a měření pro experimenty v 2. fázi, 2. řada.**



## 2.Fáze, 3. řada

	Metoda	Elektrospinning	Pvrchové napětí	Viskozita	El. vodivost
Roztoky:					
3%CS/30% AcOH/Tween20	0,96mM	X	X	X	X
3%CS/60% AcOH/Tween20	0,96mM	X	X	X	X
3%CS/70% AcOH/Tween20	0,96mM	X	X	X	X
3%CS/30% AcOH/TritonX100	0,18mM	X	X	X	X
3%CS/50% AcOH/TritonX100	0,18mM	X	X	X	X
3%CS/60% AcOH/TritonX100	0,18mM	X	X	X	X
3%CS/70% AcOH/TritonX100	0,18mM	X	X	X	X
6%CS/50% AcOH/Tween 20	0,96mM	X	X	X	X
6%CS/60% AcOH/Tween 20	0,96mM	X	X	X	X
6%CS/70% AcOH/Tween 20	0,96mM	X	X	X	X

x = provedení zvláknění nebo měření u daného roztoku

Tabulku 5-7: Popis koncentrací a měření pro experimenty v 2.Fázi, 3.řada

## 6 Výsledky a diskuze

### 6.1 Elektrospinning chitosanu bez tenzidů

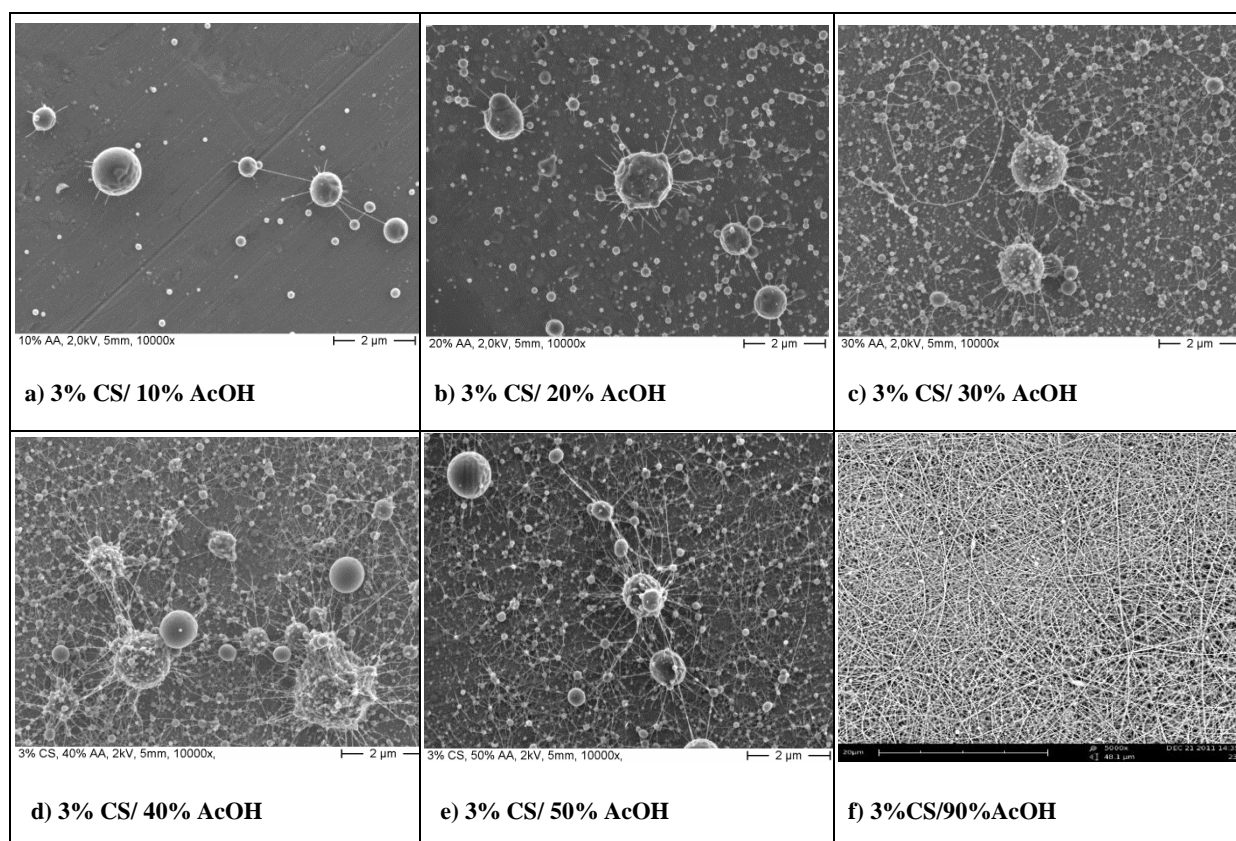
Elektrostatické zvlákňování roztoku chitosanu je silně ovlivněno koncentrací chitosanu a koncentrací rozpouštědla, v tomto případě AcOH.

Homogenní vrstva nanovláken byla získána elektrostatickým zvlákňováním roztoku o složení 3-4%CS/90%AcOH.

Viz. Obr, 6-1f)

#### 6.1.1 Morfologie

Při provádění experimentů se kladl důraz na úspěšné zvlákňování při nižších koncentracích 50%, 40%, 30%, 20%, a 10% AcOH. Se zvýšením koncentrace kyseliny octové se produkce vláken zlepšovala.



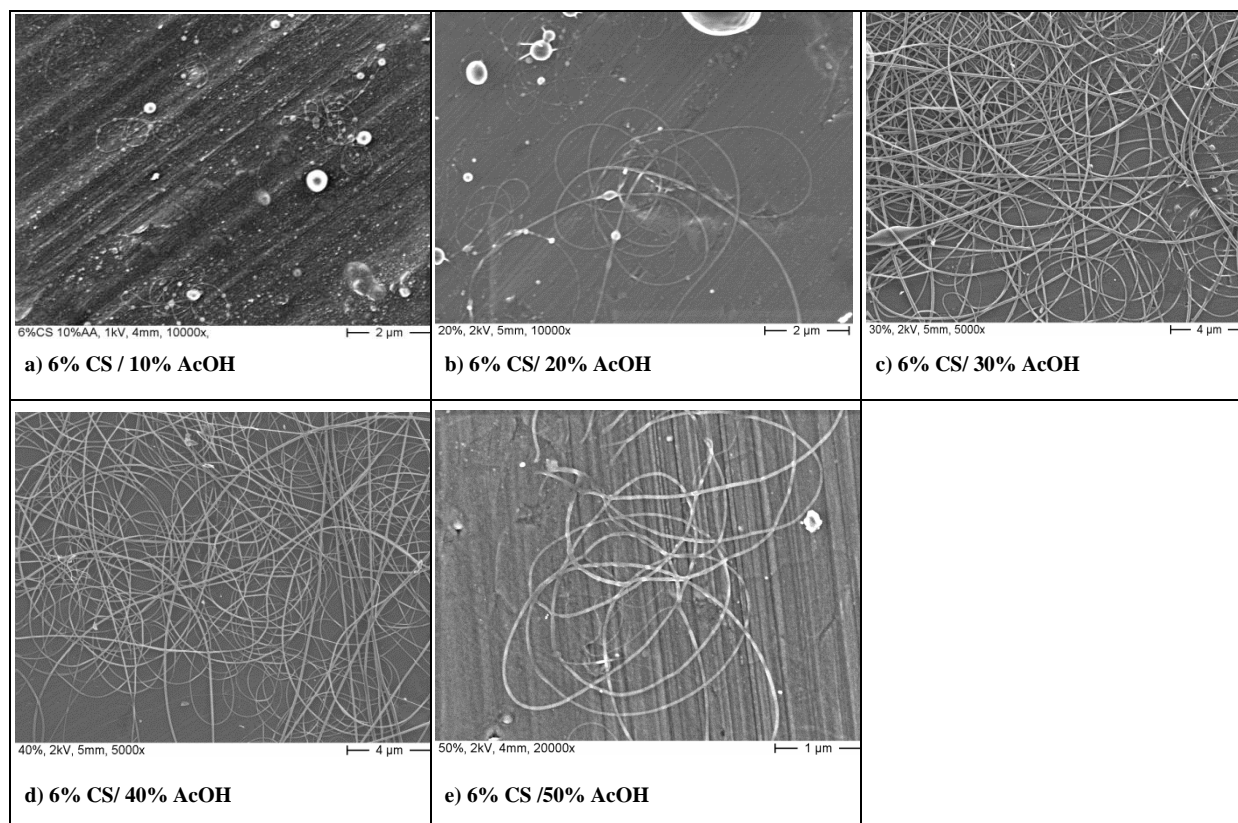
**Obrázek 6-1:** a)3%CS/10AcOH, b) 3%CS/20%AcOH, c) b) 3%CS/30%AcOH, d) b) 3%CS/40%AcOH , e) b) 3%CS/50%AcOH, f) základ pro srovnání roztoků 3%CS/90%AcOH

Nejllepší výsledky u této řady byly zaznamenány při koncentraci 3%CS/50%AcOH viz. obr. 6-1e). Počet „beads“ je nižší než při koncentracích 10-40%AcOH viz. obr. 6-1 b-d), přesto

nestačí koncentrace 50% AcOH k úplnému zabránění tvorby „beads“. Pro koncentraci 3% CS se potvrdilo pravidlo, že s vyšší koncentrací kyseliny octové se zlepšuje výroba vláken.

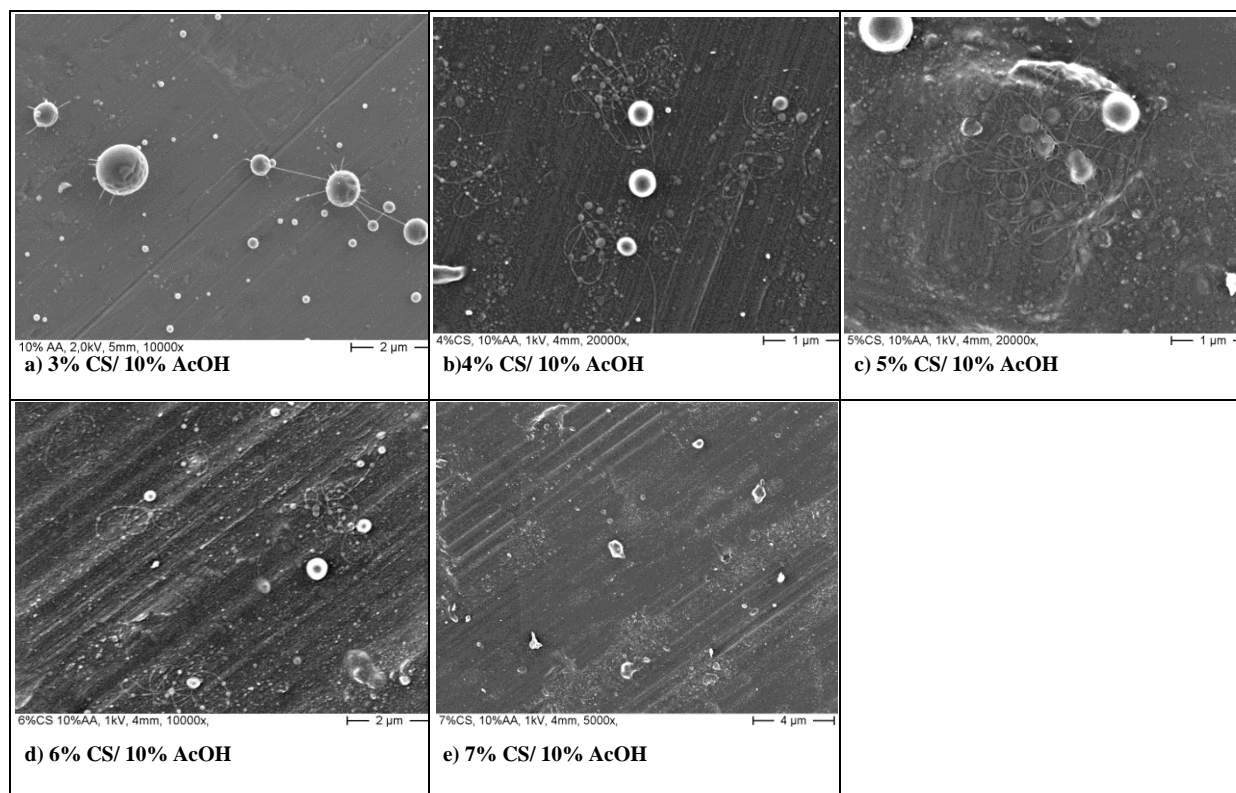
Stejný pokus byl proveden při zkouškách s koncentrací 6% CS. Výsledky ukázaly značný vliv zvýšení koncentrace polymeru. Vyšší koncentrace polymeru umožnila i za nižších koncentrací AcOH výrobu homogenních vláken. Viz. Obr. 6-2 c, d. Rozdíly při elektrospinningu s vyšší koncentrací polymeru vykazují nižší počet „beads“ ale také nižší výtěžnost při výrobě vláken. Celý proces vyžaduje delší čas k provedení, aby se vytvořila vrstva vláken. Důvod dlouhého procesu je vysvětlen nestabilitou při dávkování roztoku a rychlosti vypaření rozpouštědla. Roztok se nedokáže během zvláknění plně vypařit a při vysoké viskozitě roztoku odpadají zbytky roztoku v blízkosti kolektoru. Pokusy s 6% CS a 10-20% AcOH vykázaly nižší počet „beads“ viz obr. 6-2a,b). Obrázky 6-2 c, d, e) ukazují vliv zvýšení AcOH koncentrace s 6% CS, kde byla částečně získána homogenní vlákna. Důvodem nižšího počtu tvorby „beads“ a částečné tvorby homogenních vláken může být vysoká viskozita roztoku a také snížení povrchového napětí díky vyšší koncentraci polymeru.

Experiment ukázal zajímavé interakce mezi koncentrací 6% CS a AcOH. Zde nebylo potvrzeno pravidlo, že jen z vysokou koncentrací AcOH jsou získána lepší vlákna, viz. Obr. 6-2c) a 6-2d). Z 6% CS/50% AcOH roztoku bylo vyrobeno méně vláken než u experimentu roztoků 6% CS/30-40% AcOH. Tento jev byl způsoben vysokou koncentrací polymeru, u které při procesu často dochází k nestabilitě a u jehož vysoké koncentrace neplatí pravidlo, že s vyšší AcOH koncentrací se zlepšuje i tvorba vláken.



**Obrázek 6-2: a) 6%CS/10%AcOH, b) 6%CS/20%AcOH, c) 6%CS/30%AcOH, d) 6%CS/40%AcOH, e) 6%CS/50%AcOH**

Jako základ pro následné srovnání zvláknění CS s tenzidy byly provedeny experimenty rozdílných koncentrací polymeru s 10% AcOH. Z roztoku 3%CS/10%AcOH nejsou vyrobena žádná vlákna a je zde velmi nízký počet „beads“. Viz. Obr 6-3a). Důvodem je nízká koncentrace AcOH. V rozmezí od 4 do 6%CS byly zaznamenány rozdíly mezi zvýšením CS koncentrace. Roztok od 4%CS do 6%CS má oproti roztoku s 3%CS tendenci vytvářet více vláken s „beads“. Zvýšení koncentrace na 6%CS nezabránilo výskytu „beads“ a jejich počet byl velmi omezený, viz. obr. 6-3 b,c,d). Z roztoku 7%CS/10%AcOH nebyla vyrobena žádná vlákna ani „beads“, což poukazuje na neschopnost zvláknění roztoku s příliš vysokou viskozitou, viz. obr. 6- 3e).



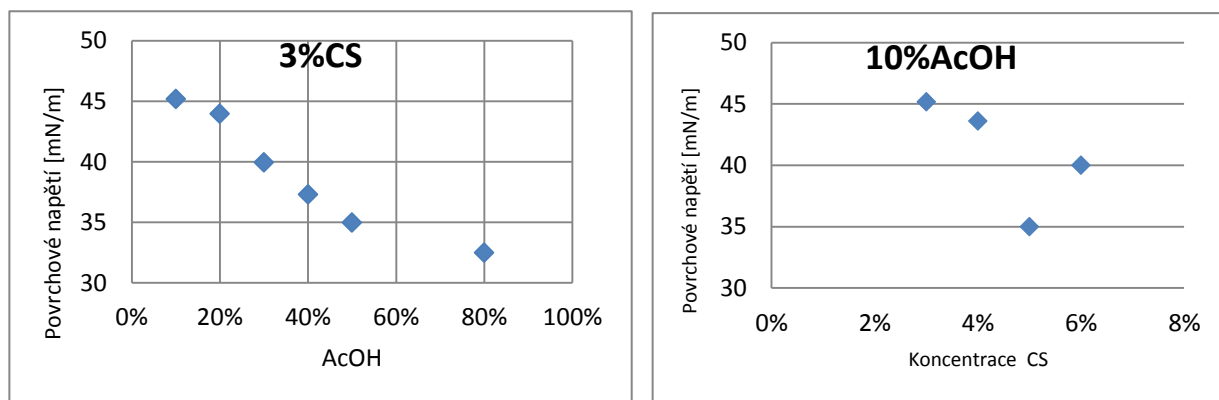
Obrázek 6-3: Vliv koncentrace CS s 10%AcOH

### 6.1.2 Charakteristiky roztoku

Roztoky byly podrobeny měření a jejich hodnoty byly srovnány s hodnotami základního roztoku 3%CS/90%AcOH. Povrchové napětí tohoto roztoku se pohybuje mezi 30.32mN/m, elektrická vodivost mezi 0,7-1mS a hodnota viskozity je 8 paS.

#### Povrchové napětí

Povrchové napětí CS roztoku je extrémně závislé na koncentraci AcOH. Kyselina octová snižuje povrchové napětí CS roztoku z 45,18mN/m při 10%AcOH na 32,45mN/m při 80%AcOH, viz.obr. 6-4. Vysoká koncentrace kyseliny octové je tudíž rozhodující pro výrobu vláken, která snižuje povrchové napětí. Důvodem snížení povrchového napětí je nižší hodnota povrchového napětí kyseliny než hodnoty vody.



a)

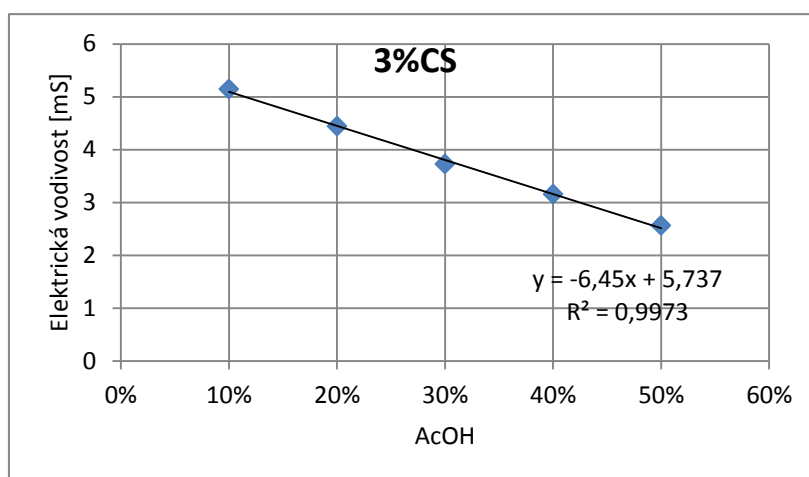
b)

**Obrázek 6-4: Povrchové napětí a) Vliv koncentrace AcOH na 3%CS roztoku a b) vliv CS koncentrace v 10%AcOH**

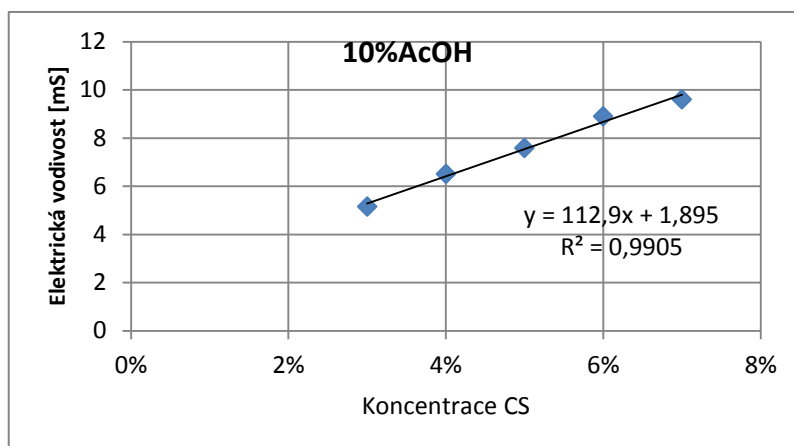
Vyšší koncentrace CS roztoku snižuje lehce povrchové napětí. Ačkoliv dochází k nízkému zvýšení povrchového napětí, jsou hodnoty při vysokých koncentracích CS stále nižší než u koncentrací v roztoku s 3%CS.

### Elektrická vodivost

Měření elektrické vodivosti určilo důležité parametry roztoku CS/AcOH. Zvýšení CS koncentrace zvyšuje elektrickou vodivost lineárně, zobrazení 6-5a). Zvýšená elektrická vodivost je způsobena vyšším počtem protonizovaných skupin CS. Koncentrace AcOH má opačný vliv a s jejím zvýšením se elektrická vodivost snižuje. Viz. obr 6-5b).



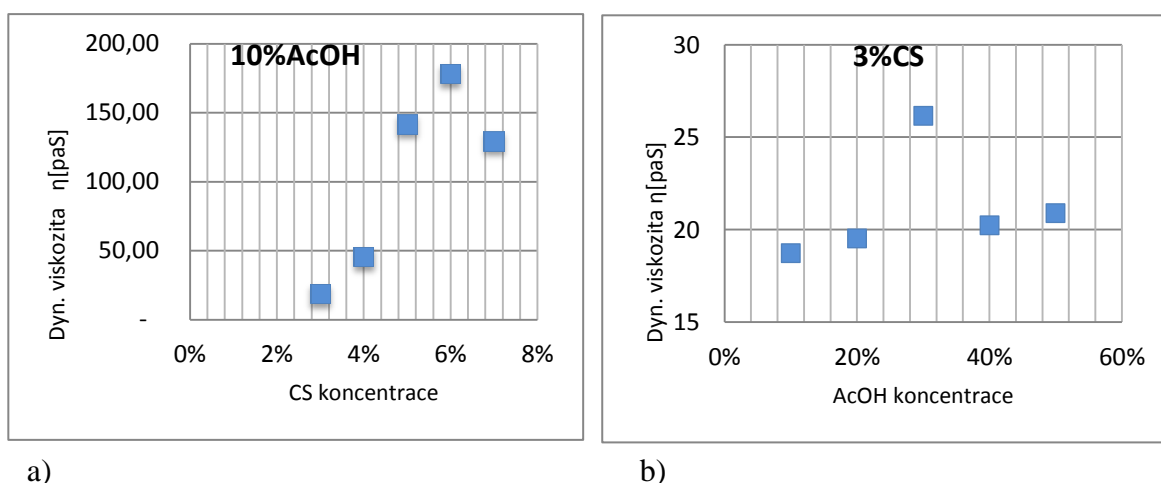
**Obrázek 6-5a: Závislost elektrické vodivosti roztoku 3%CS na koncentraci AcOH**



Obrázek 6-5b: Závislost elektrické vodivosti na koncentraci CS/10%AcOH

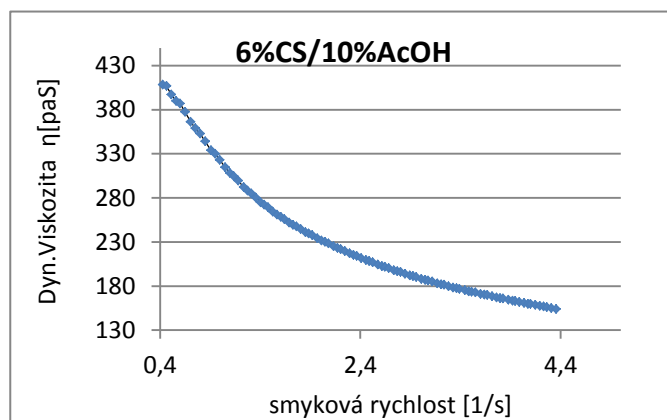
### Dynamická viskozita

Zvýšená koncentrace CS polymeru v roztoku způsobila změny při hodnotách viskozity vzorků. Vyšší koncentrace CS zvyšuje také viskozitu roztoku. Do 6%CS je viskozita roztoku s CS vždy vyšší. Při 7%CS klesá její hodnota do oblasti 120-130paS, viz. Obr. 6-6a). Důvodem poklesu hodnoty viskozity u 7%CS může být nestabilita roztoku při vysoké koncentraci CS. Častým jevem u 7%CS roztoku je neschopnost správného rozmíchaní polymeru, což se projeví na dalších měřeních. Vliv AcOH nemá žádný vliv na změnu viskozity. Při koncentracích od 10% do 50% AcOH se hodnoty pohybovaly v rozpětí 18-26paS. Viz. obr 6-6b).



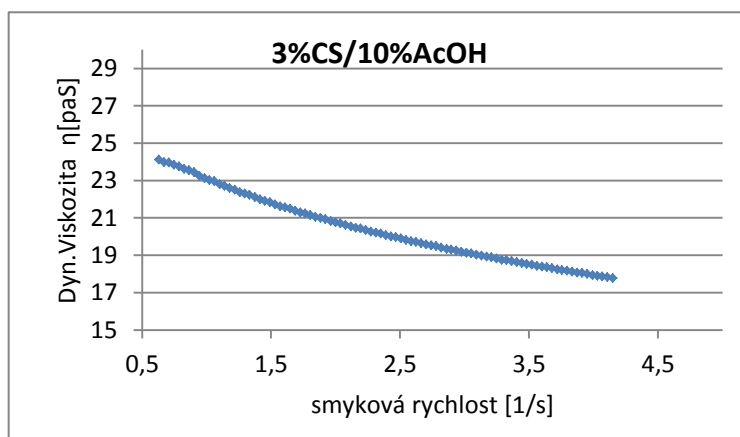
Obrázek 6-6 a,b: Dynamická viskozita a)Závislost dynamické viskozita na CS koncentrace/ 10%AcOH  
b)závislost AcOH koncentrace/ 3%CS

Smyková rychlost elektrospinningu u roztoku CS má hodnotu 3,23 [1/s]. Smyková rychlost byla měřena v rozmezí 0-12. Mezi oběma koncentracemi je velký rozdíl dynamické viskozity, kde viskozita u 6%CS je vyšší a 3%CS nižší. Viz.obr. 6-6c,d.



c)

Obrázek 6-6 c: Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti 6%CS/10%AcOH



d)

Obrázek 6-6 d: Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti 3%CS/10%AcOH

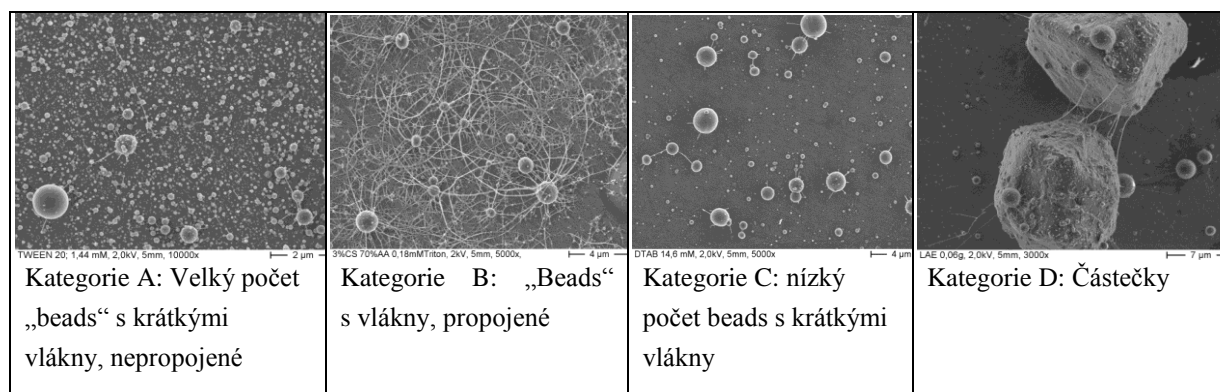


## 6.2 Elektrospinning chitosanu s tenzidy

V kapitole „Teoretická část“ byly popsány vlastnosti tenzidů a jejich vliv na průběh elektrostatického zvlákňování. Vybrané tenzidy byly přidávány k roztoku 3%CS/10%AcOH a byly sledovány změny struktury vláken po elektrospinningu.

### 6.2.1 Morfologie

Tenzidy byly přidány v různých koncentracích do zvlákňovacího roztoku s 3%CS/10%AcOH. Vliv tenzidu je rozdílný v závislosti na jeho koncentraci. Každý tenzid také propůjčuje svou chemickou strukturou individuální interakce v CS roztoku. Při zvlákňování byly sledovány fáze tvorby vláken, viz. Obr. 6-7. Vliv tenzidů byl srovnán s výsledky vzorku 3%CS/10%AcOH bez tenzidu. Všechny roztoky byly zvlákňovány po stejnou dobu 1,5 hodiny. Přehled defektů, které se vyskytovaly při zvlákňování CS roztoku s tenzidy. Viz, Obr. 6-7.



**Obrázek 6-7: Defekty při elektrospinningu s roztoky koncentrace 3%CS/10%AcOH a tenzidu**

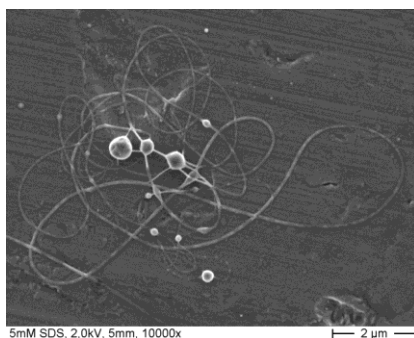
### Tenzid SDS

Koncentrace: Tenzid měl nejlepší výsledky při nízkých koncentracích pod cmc 5mM a cmc s hodnotou 7,9mM. Viz. Tabulka 5-5 koncentrace CS roztoky s tenzidy.

Tvorba „beads“ nebo vláken: Nízký počet „beads“. Byl vyroben velice nízký počet vláken s vysokým průměrem.

Hodnocení: Kategorie C, D (částičky s průměrem  $>5\mu\text{m}$ )

Speciální znaky: toxický, roztok měl zakalenou barvu a byl na pohled viskózní



**Obrázek 6-8:a) 3% CS/ 10% AcOH/ 5mM SDS**

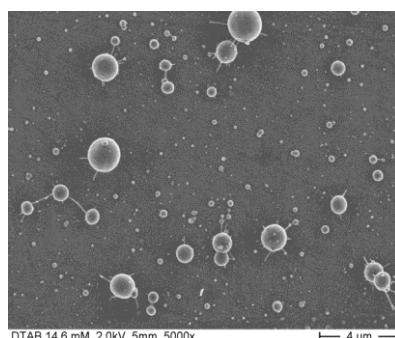
#### Tenzid DTAB

Koncentrace: Lepší výsledky byly zaznamenány při hodnotě cmc 14,6mM a 30mM.

Tvorba „beads“ nebo vláken: Počet „beads“ se lehce zvýšil, částečně byly propojeny krátkými vlákny.

Hodnocení: Kategorie C

Zvláštní znaky: čirá barva roztoku



**Obrázek 6-8: b) 3% CS/ 10% AcOH/ 14,6mM DTAB**

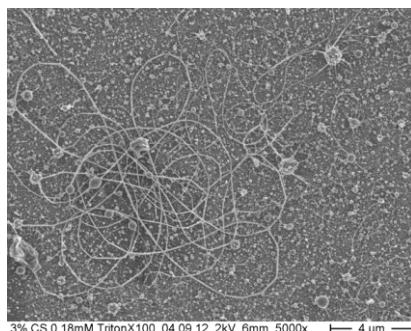
#### Tenzid Triton X100:

Koncentrace: Byly zaznamenány změny pod cmc hodnotou 0,18mM, se zvýšením koncentrace byl vliv nižší.

Tvorba „beads“ nebo vláken: Triton X100 zvyšuje tvorbu „beads“ propojených s dlouhými vlákny

Hodnocení: Kategorie B

Zvláštní znaky: čirá barva roztoku



**Obrázek 6-8: c) 3% CS/ 10% AcOH/ 0,18mM Triton- X100**

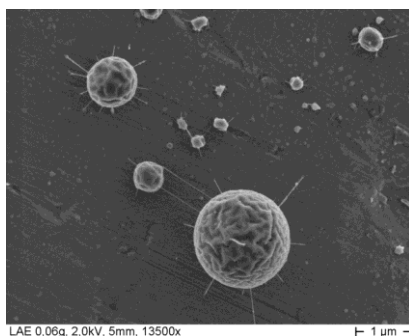
### Tenzid LAE

Koncentrace: žádné změny v oblasti cmc hodnoty, značné rozdíly byly zaznamenány až při 100krát vyšší koncentraci cmc hodnoty tedy od 1,6mM do 2,6mM.

Tvorba „beads“ nebo vláken: Jsou vytvářeny „beads“ s vysokým průměrem propojené krátkými vlákny

Hodnocení: Kategorie C, D (vysoký počet částicek s průměrem nad 4μm)

Zvláštní znaky: čirá barva roztoku



**Obrázek 6-8: d) 3% CS/ 10% AcOH/ 1,6mM LAE**

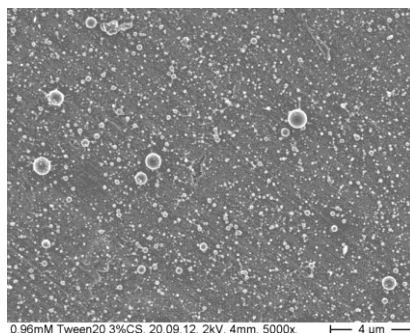
### Tenzid Tween 20

Koncentrace: zvýšení koncentrace nad cmc hodnotu zlepšovalo průběh procesu. Nejlepší výsledky byly dosaženy při koncentraci 0,96-1,62mM asi 14krát vyšší než cmc hodnota.

Tvorba „beads“ nebo vláken: Tenzid vytváří vyšší počet „beads“ s krátkými vlákny. Při nižších hodnotách 0,044mM vytváří v nízkém počtu také „beads“ propojené dlouhými vlákny.

Hodnocení: Kategorie A, B

Zvláštní znaky: Tenzid mění viskozitu roztoku. Roztok je čirý narozdíl od předchozích roztoků bez přídavku tenzidu.



**Obrázek 6-8: e) 3% CS/ 10% AcOH/0,96mM Tween20**

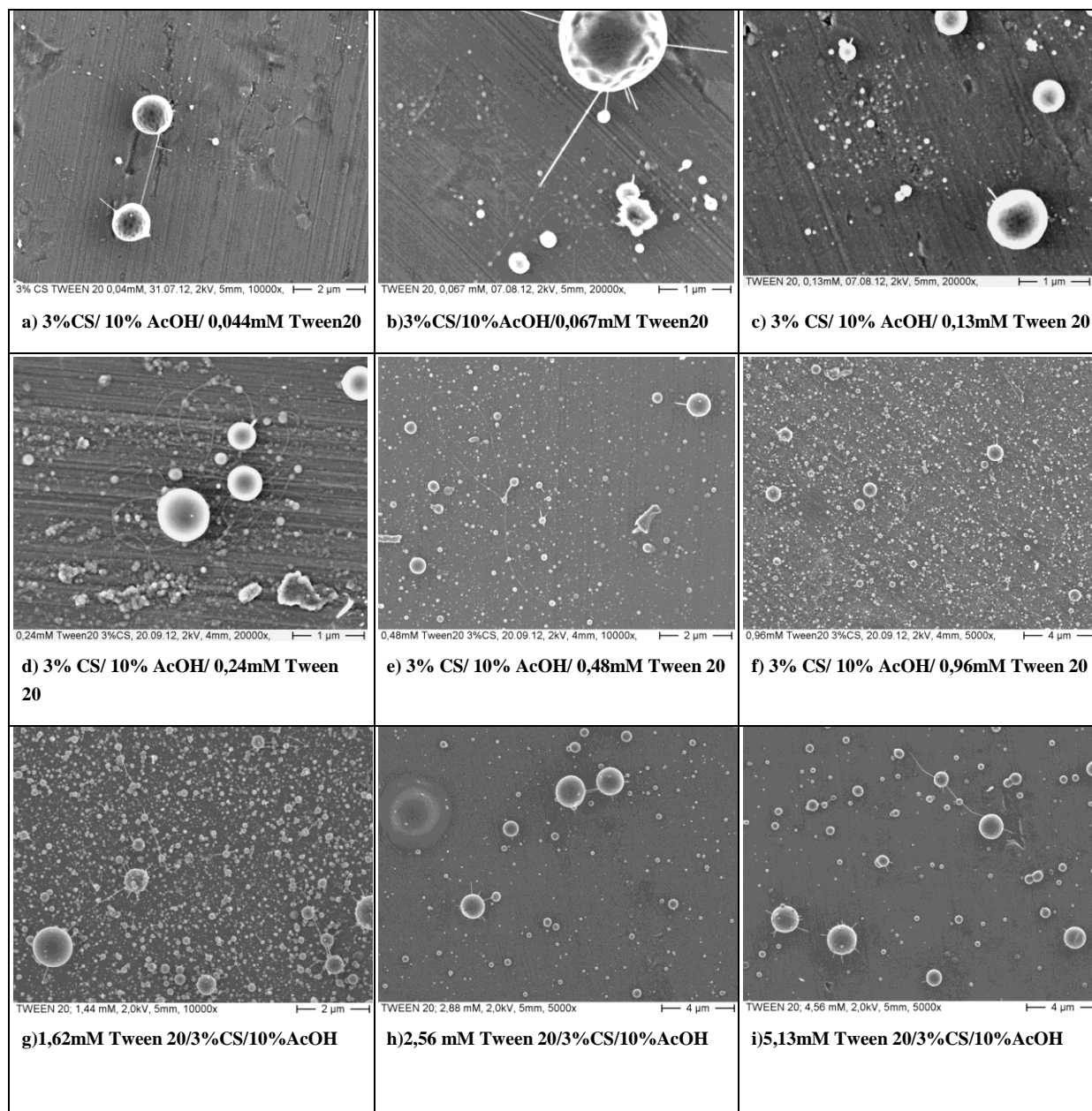
Výběrová kritéria pro další experimenty s tenzidy:

- Stejněměrné nanovlákněné vrstvy CS „beads“, krátkými vlákny
- Výskyt delších vláken s propojením „beads“
- Elektrosinning bez částic s kuličkami menší jak 1 μm

Pro další krok výroby chitosanových vláken s tenzidy byly vybrány dva typy tenzidu, které měly nejlepší vliv na průběh zvláknování. Pro tyto experimenty byly vybrány Triton X100 a Tween 20 viz. Obr. 6-8c,e.

Koncentrace tenzidu má značný vliv na zlepšení elektrostatického zvláknování. Provedené pokusy dokázaly, že i minimální změny v koncentraci tenzidu mohou zlepšovat zvláknování chitosanu.

Pro určení vlivu koncentrace tenzidů na elektrosinning byly provedeny experimenty s tenzidem Tween 20. Studie rozdílných koncentrací Tween 20 na obrázku 6-9 ukazují změny, ke kterým při zvláknění dochází. Při nízké koncentraci 0,044mM a 0,24mM se objevuje malé množství beads s občasnými vlákny viz. Obr. 6-9d. Koncentrace 0,48 a 1,62mM zvyšuje výskyt „beads“ s krátkými vlákny. Koncentrace 1,62mM vykazuje nejlepší výsledky, se zvýšením koncentrace se její vliv snižuje viz.obr. 6-9 h, i. Pouze neiontové tenzidy ovlivňovaly průběh elektrostatického zvláknování CS. Kationtové tenzidy neprokázaly vliv na změnu elektrosinningu a jejich reference se nepotvrdily. Možným důvodem může být charakter chitosanu jako kationtového polyelektrolytu.

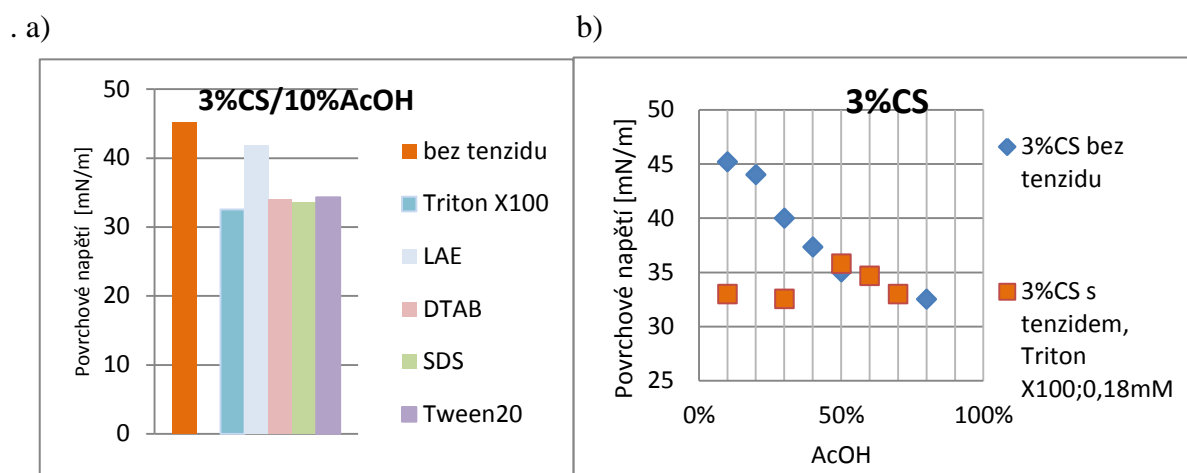


Obrázek 6-9: Rozdílné koncentrace Tween 20 s 3%CS a 10%AcOH

## 6.2.2 Charakteristiky roztoku

### Povrchové napětí

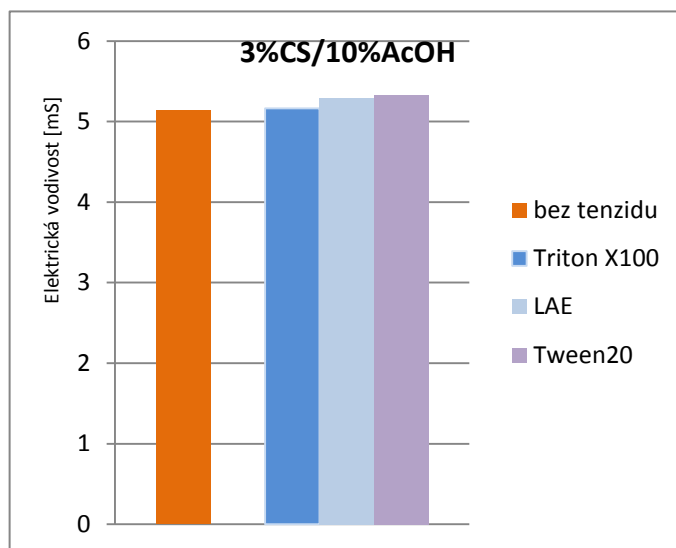
Tenzidy snižují povrchové napětí CS roztoku natolik významně, že některé naměřené hodnoty roztoku 3%CS/10%AcOH/ tenzid se pohybovaly na stejné hranici (32,51 do 34,31pa) jako hodnoty roztoku 3%CS/80%AcOH bez tenzidu, viz. obr. 6-10b). V kapitole teoretické části bylo již zmíněno, že homogenní vlákna bylo možno získat při hodnotách povrchového napětí 33-35pa. Obrázek 6-10a) ukazuje rozdíly průměrných hodnot 3%CS s tenzidy a bez tenzidu. Koncentrace AcOH nemá vliv na povrchové napětí, viz. obr. 6-10b). Aktivní povrchové molekuly tenzidu způsobují změny povrchového napětí CS roztoku.



**Obrázek 6-10: Závislost povrchového napětí a) na vlivu tenzidu roztoku 3%CS/10%AcOH b) na koncentraci AcOH s a bez tenzidu Triton X100;0,18mM**

### Elektrická vodivost

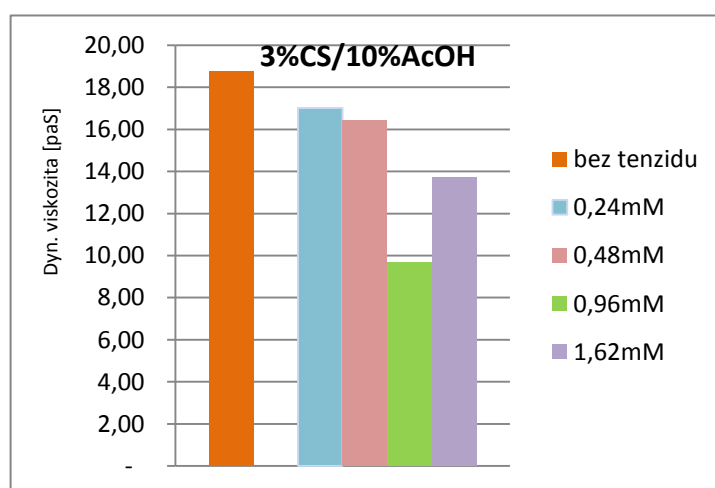
Tenzidy nemají žádný vliv na změny elektrické vodivosti. Hodnoty jsou identické jako u roztoků bez přídavku povrchově aktivních látek. Obrázek 6-11a) ukazuje průměrné hodnoty roztoku s tenzidy ve srovnání s roztokem bez tenzidu. Tenzidy neovlivňují protonizaci ani protonizaci, proto může být vliv na elektrickou vodivost beze změn.



Obrázek 6-11: Závislost elektrické vodivosti na koncentraci 3%CS/10%AcOH s/bez tenzidu

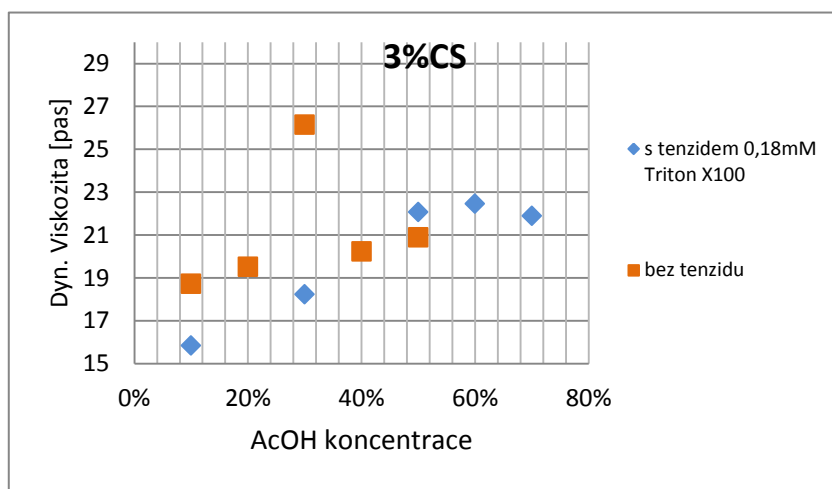
### Dynamická viskozita

Koncentrace tenzidů má rozdílné vlivy na dynamickou viskozitu roztoku. S výjimkou tenzidu 30mM DTAB snížila každá koncentrace tenzidu viskozitu CS roztoku ve srovnání s hodnotami bez tenzidu. Viskozita byla snížena nejvíce tenzidem Tween 20. Nejnižší viskozita byla zaznamenána u koncentrace 0,96, viz. obr. 6-12a. Interakce tenzidů a ACOH koncentrace s 3%CS je tak významější při nižších koncentracích od 10 do 50%AcOH. Se zvýšenou koncentrací AcOH ztrácí efekt tenzidu smysl viz. obr. 6-12b). Tento jev může být způsoben závislosti tenzidu na pH roztoku a jeho neschopnost v silně kyselém prostředí reagovat.



a)

Obrázek 6-12a): Vliv koncentrace tenzidu Tween 20 na dynamickou viskozitu roztoku 3%CS/10%AcOH



b)

Obrázek 6-12b): Závislost dynamické viskozity na AcOH koncentraci/ 3%CS a tenzidu TritonX100;0,18mM

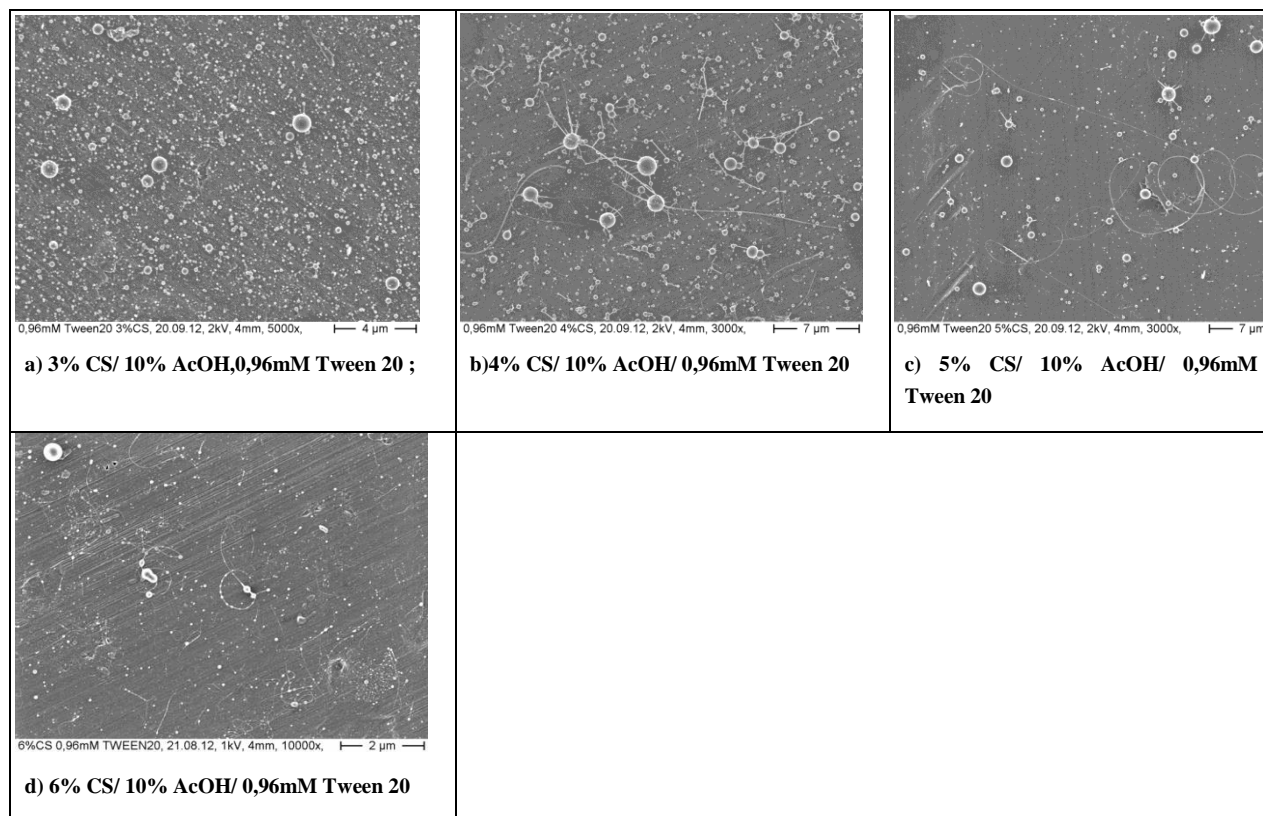
### 6.3 Vliv CS koncentrace s tenzidy

Vybrané koncentrace tenzidů hrály pro experimenty 2. řady fundamentální roli. Zlepšení při zvláknování prokázaly neiontové tenzidy Triton X100 a Tween 20 s 3%CS. Aby byl efekt zlepšení zvláknování ještě vyšší, byla zaměřena pozornost na změnu CS koncentrace s přidáním tenzidu. Při experimentech s 6%CS bylo dokázáno, že již při 30-40%AcOH koncentrace byla získána homogenní CS vlákna. Experimenty jsou provedeny pro otestování vlivu zvýšené CS koncentrace a možné produkce vláken bez „beads“.

#### 6.3.1 Morfologie

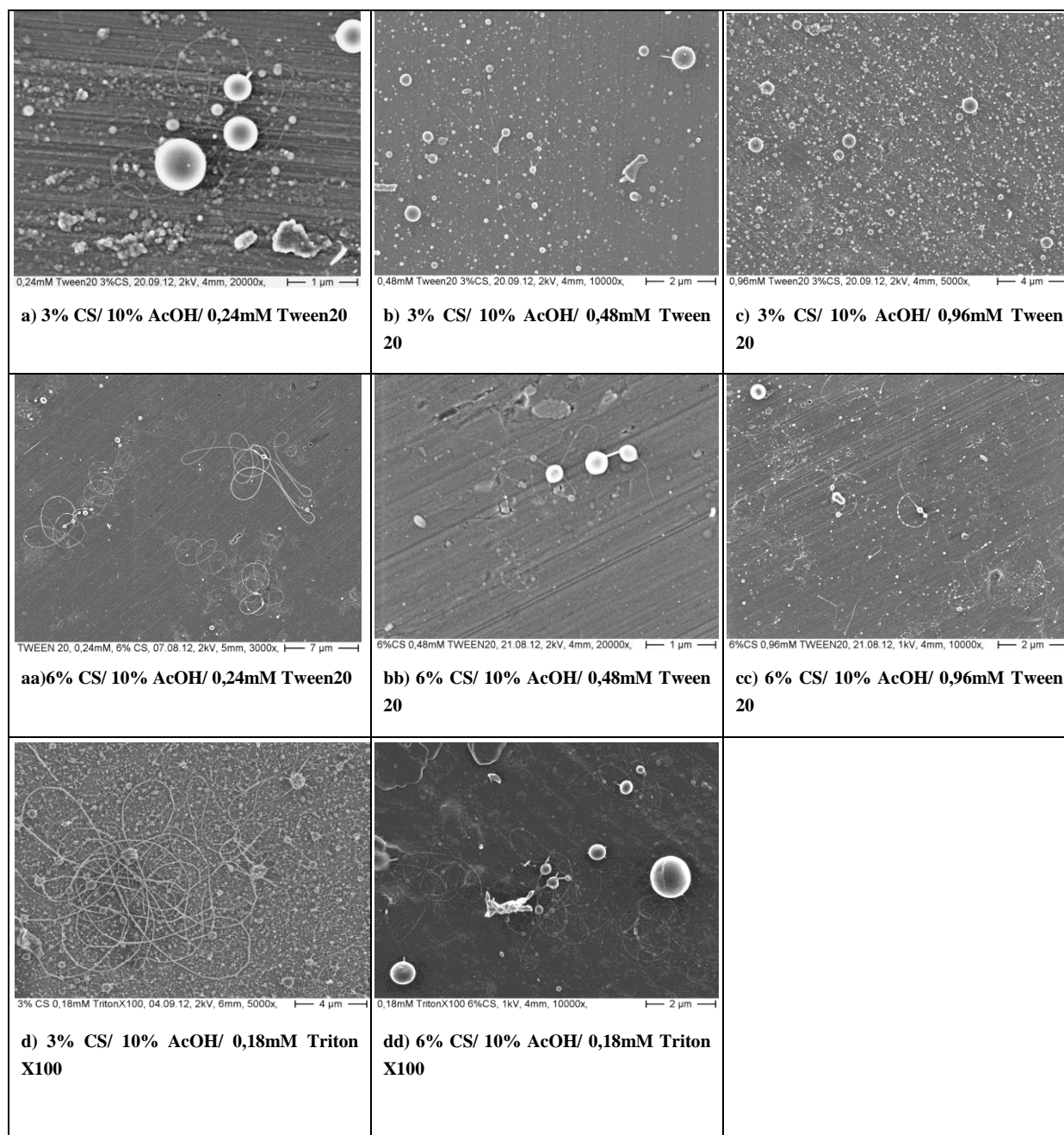
Zvyšující se koncentrace CS do 4% produkuje vlákna s „beads“. Koncentrace 5-6%CS/ 10%AcOH ukazuje mírné snížení výskytu „beads“ a větší četnost vláken viz. obr. 6-13 c, d. I přes zlepšení elektrosponingu nelze zabránit, že se i nadále na zvlákněném vzorku vyskytují „beads“. Další z problémů zvýšené CS koncentrace je nízká výtěžnost při výrobě homogenních vláken.





**Obrázek 6-13: Vliv koncentrace CS s 10%AcOH a tensidem Tween 20**

Srovnání vlivu CS koncentrace je poukázáno na experimentech s 3%CS s 6%CS. 6%CS koncentrace se ukázala jako koncentrace slibující nižší výrobu „beads“ a zlepšení výroby vláken viz. obr. 6-13d a kapitola 6.1.zvláknění chitosanu bez tensidů. V druhé řadě byly zvlákněny stejné koncentrace s přidáním tensidu 3% a 6%CS/10%AcOH. Výsledky ukazují, že koncentrace 3%CS/10%AcOH a tensid podporuje výrobu silnější vrstvy s „beads“ viz. obr. 6-14 b,c,d. Zvlákněním 6%CS/10%AcOH s přidavkem tensidu byla získána vrstva vláken s menším počtem beads, avšak s malou výtěžností, viz. obr. 6-14aa,bb,dd.

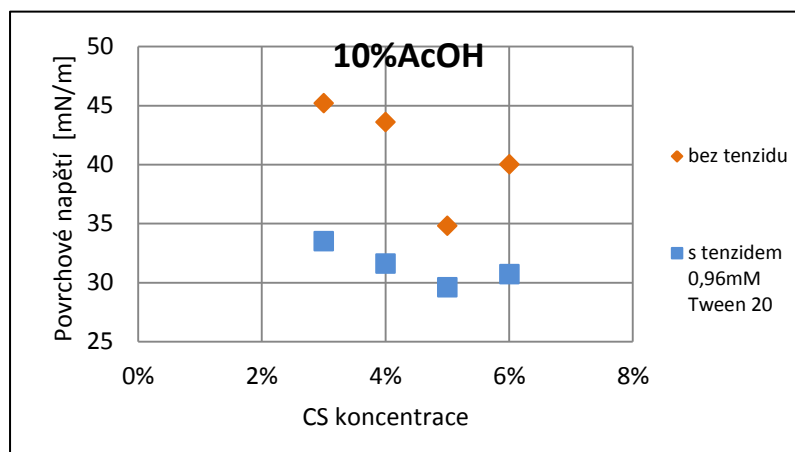


Obrázek 6-14: Vliv koncentrace CS a 10%AcOH s tensidem Tween 20 a Triton X100

### 6.3.2 Charakteristiky roztoku

#### Povrchové napětí

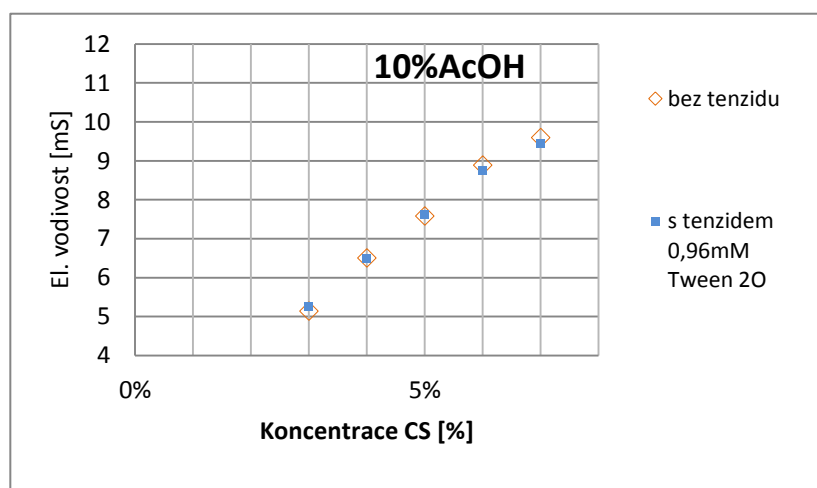
I přes zvýšení CS koncentrace snižuje tensid povrchové napětí. Nejen že hodnoty povrchového napětí klesají při zvýšení CS koncentrace ale i s tensidem se snižuje jejich povrchové napětí k hodnotám mezi 29,6-33,5pas. U 6% roztoku CS/10%AcOH povrchové napětí mírně stoupá. Tyto výsledky ukazují, že tensidy jsou schopny dosáhnout nejnižší hranice kolem 30paS, viz. obr. 6-16.



**Obrázek 6-16:** Závislost povrchového napětí roztoku CS/10%AcOH na koncentraci CS s a bez přidavku tenzidu Tween 20 ( $c=0,96\text{mM}$ )

### Elektrická vodivost

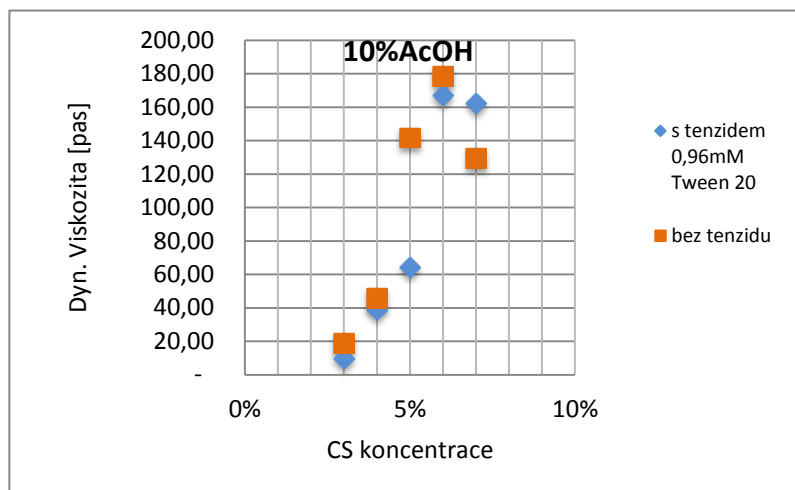
Elektrická vodivost nebyla přidáním tenzidu změněna. Bylo potvrzeno, že se zvýšením koncentrace polymeru stoupá hodnota elektrické vodivosti viz. obr 6-17.



**Obrázek 6-17:** Závislost elektrické vodivosti roztoku CS/10%AcOH na koncentraci CS s a bez přidavku tenzidu 0,96mM Tween 20

### Dynamická viskozita

Viskozita je silně závislá na CS koncentraci. Se zvýšenou CS koncentrací roste exponenciálně viskozita. Tenzid Tween 20 snižuje viskozitu u roztoků s 3%-6%CS koncentrací. Nejznamenější vliv byl pozorován při pokusu s 5%CS, kde rozdíl dosáhl hodnoty 77PaS např. srovnání CS koncentrace bez tenzidu a s tenzidem. Koncentrace nad 6%CS jsou označovány jako nestabilní koncentrace jelikož jejich CS koncentrace je příliš vysoká a vzniká hustý gel, který nelze zvláknit. Viz obrázek 6-18



**Obrázek 6-18: Závislost dynamické viskozity na koncentraci CS/10%AcOH s přidavkem tenzidu 0,96mM Tween 20**

## 6.4 Vliv AcOH koncentrace s tenzidy

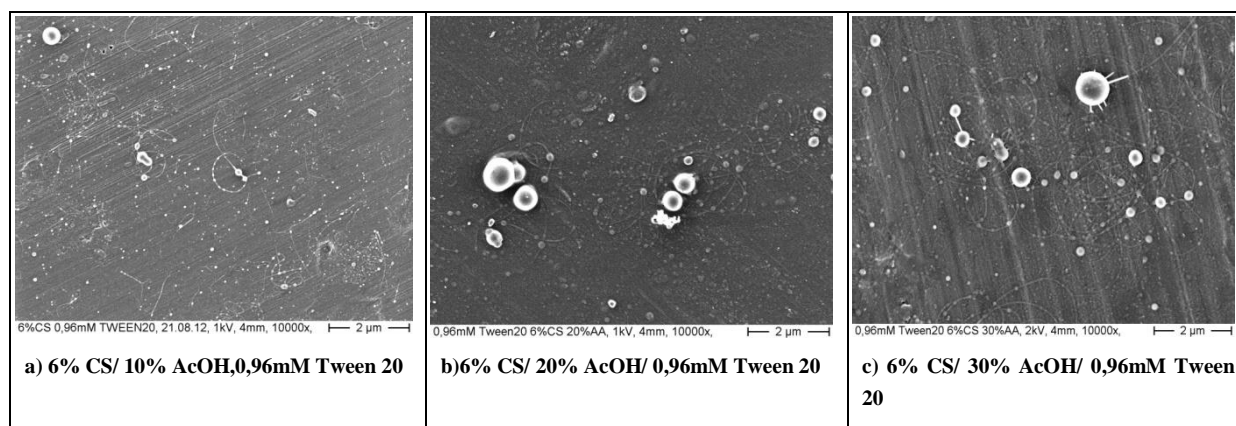
Ve třetí řadě byl sledován vliv zvýšení kyseliny octové při 3% a 6%CS s tenzidy Tween 20 a Triton X100.

Výsledky koncentrace 6%CS/10%AcOH a 0,96mM Tween 20 z předchozích pokusů vedly k úvaze zda-li zvýšení koncentrace AcOH zlepši dosavadní výsledky zvláknování s tenzidy. Interakce tenzidů a zvýšené koncentrace AcOH byly také u roztoku s 3%CS testovány.

### 6.4.1 Morfologie

Zvýšení koncentrace AcOH neprokázalo významný vliv na zvláknování chitosanu. Byla získána nepropjená vlákna s četnými „beads“, které nebyly v husté vrstvě propojeny jako při pokusech s 10%AcOH viz.obr. 6-19a,b,c.

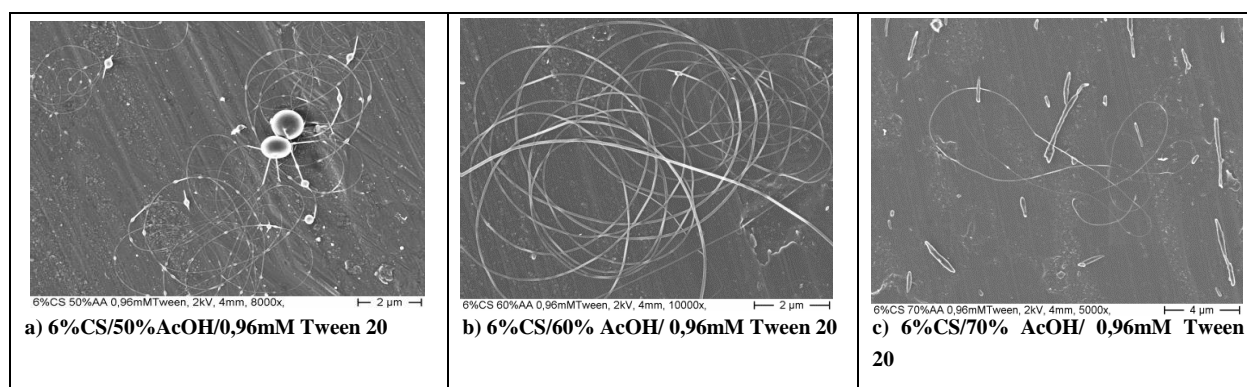
Tyto experimenty prokázaly skutečnost, že zvýšení AcOH koncentrace snižuje efekt tenzidu. Povrchové napětí je při 50-90%AcOH vyrovnáno hodnotám bez tenzidu, viz. Charakteristiky roztoku 6.4.2



**Obrázek 6-19: Vliv koncentrace AcOH s 6%CS a tensidem Tween 20**

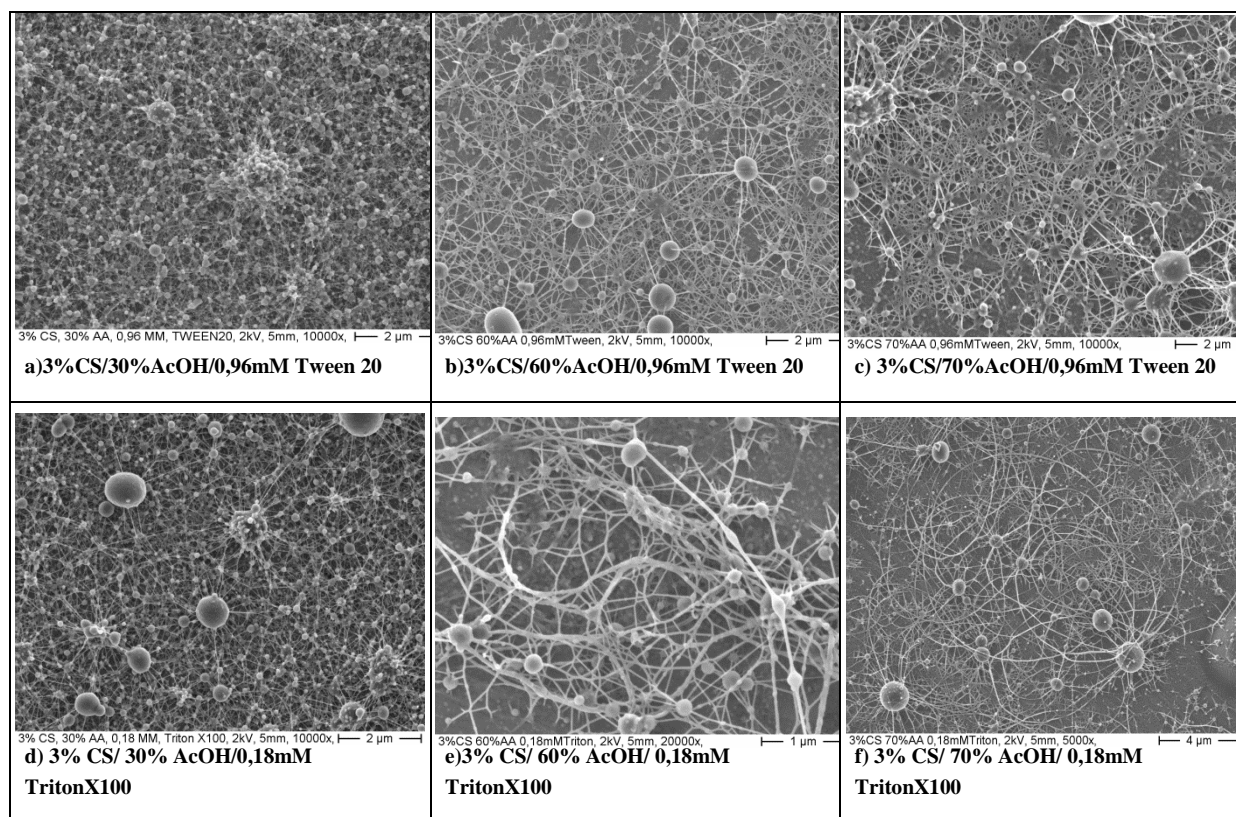
Ke stejnému problému dochází při zvlákňování roztoku 6%CS/70%AcOH. Při elektrosinningu se podařilo eliminovat tvorbu „beads“ ale i tvorba vláken byl z velké míry nemožná a velice omezená, viz. Obr. 6-20b. Počet vláken byl i u ostatních koncentrací AcOH velice nízký viz. obr. 6-20a. Vliv tensidu byl při 6%CS/50-70%AcOH velmi málo významný jelikož zvýšení AcOH zastupuje výhody tensidů. Zvýšení AcOH nepotvrdilo zlepšení elektrosinningu, viz obr. 6-20c.

Koncentrace 6%CS a vyšší AcOH(50-90%) způsobují často nestabilitu elektrosinningu a při opakování experimentů se často vyskytují odlišné výsledky.



**Obrázek 6-20: a) 6% CS/ 10% AcOH/ 0,96mM Tween 20 ; b) 6% CS/ 20% AcOH/ 0,96mM Tween 20; c) 6% CS/ 30% AcOH/ 0,96mM Tween 20**

Roztok v koncentraci 3%CS je vhodnější pro produkci hustých nanovlákných vrstev než 6%CS roztok. Vliv tensidů je znatelný u nižších koncentrací AcOH. 3%CS/30%AcOH s tensidem 0,96mM Tween 20 a 0,18mM Triton X100 vykazuje mírné zlepšení viz obr. 6-21 a),d) než při zvlákňování bez tensidu viz. obr 6-1c. Vlákn s „beads“ jsou delší a lépe propojena.



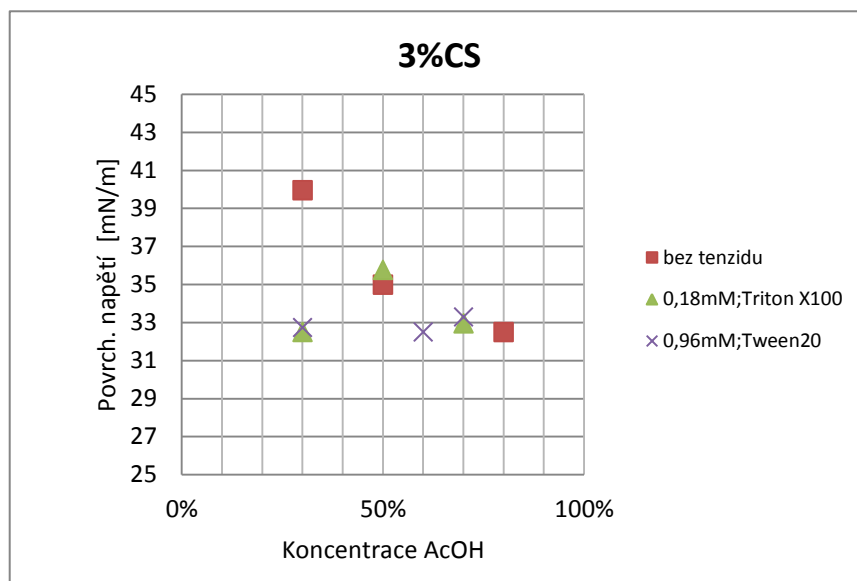
**Obrázek 6-21: Vliv AcOH koncentrace s 3%CS a tensidem 0,96mM Tween 20, a 0,18mM Triton X100**

Vyšší koncentrace AcOH nad 50% vede ke zlepšení elektrospinningu. Vlákna jsou delší, počet „beads“ je nižší. Vliv tensidu je nízký a při 3%CS/50%AcOH-90%AcOH je skoro nepatrný. Pro 3%CS je pak smysluplné přidání tensidu pouze do 50%AcOH koncentrace.

#### 6.4.2 Charakteristiky roztoku

##### Povrchové napětí

Vliv tensidu je značný pouze při 30%AcOH. Od 50%AcOH s 3%CS je vliv na povrchové napětí nepatrný a přidání tensidů přestává být výhodné. Viz. obr. 6-22.



**Obrázek 6-22: Závislost povrchového naapětí roztoku 3% CS na koncentraci AcOH s tensidy 0,96mM Tween 20 a 0,18mM Triton X100**

### Elektrická vodivost

Elektrická vodivost nebyla ovlivněna přidáním tensidu. Elektrická vodivost je závislá na AcOH koncentraci, kdy s jejím zvýšením snižuje své hodnoty, viz kapitola 6.3.2.

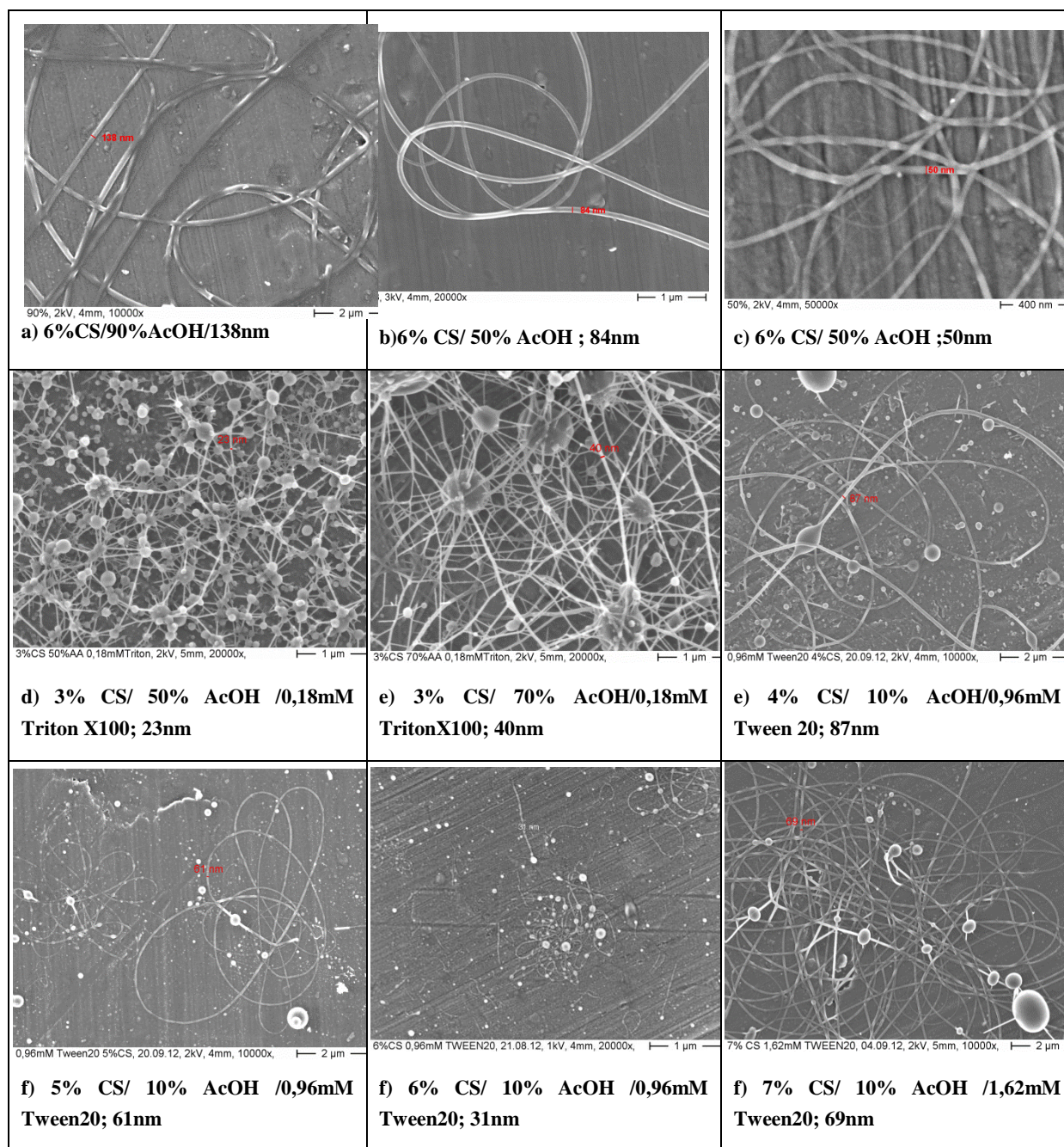
### Dynamická viskozita

Tenzid způsobuje snížení viskozity. Spolu s působením koncentrace AcOH dochází k mírnému snížení viskozity, přesto koncentrace AcOH nepotvrdily značné změny při měření viskozity.

## **6.5 Průměr vláken**

Měření průměru chitosanových vláken dokázalo, že získaná vlákna mají rozměr v desítkách nanometrů. Průměr vláken při namátkovém výběru se pohyboval mezi 138nm a 23nm. Z důvodu nestejnoměrného zvláknění se nedalo určit, která koncentrace zapříčinila výrobu slabých a silnějších vláken viz. obr 6-23c). Při změně CS koncentrace se znatelný rozdíl na průměru vláken nepotvrdil.





Obrázek 6-23: Průměr vláken

## 6.6 Výpočet pH hodnoty

Výpočet pH roztoku 3%CS/10%AcOH určilo hodnotu 2,29pH. I rapidně snížená koncentrace kyseliny octové nestačí, aby prostředí roztoku mělo neutrální charakter. Aby byl získán pH neutrální roztok je důležité eliminovat přítomnost kyseliny a nahradit ji pořípadě jiným rozpouštědlem nebo přísadkou.



## 7 Závěr

Hlavním úkolem této práce bylo zlepšení elektrostatického zvlákňování s cílem získání chitosanových vláken. Podmínky pro vypracování byly určeny tak, aby byly zastoupeny vlastnosti biokompatibilního pH neutrálního roztoku, který je následně zpracovatelný v biomedicíně. Jako výchozí roztok pro provedení experimentů byla vybrána 3% koncentrace chitosanu se střední molární hmotností a vysokým stupněm deacetylace. Koncentrace rozpouštědla kyseliny octové byla redukována na 10%. S přidavkem vybraných typů tenzidů byl sledován vliv na morfologii vláken a celkový průběh elektrostatického zvlákňování.

Provedené charakteristiky roztoku všech experimentů prokázaly, že přidavek tenzidu vede ke snížení povrchového napětí roztoku. Vliv tenzidů je silně závislý na koncentraci tenzidu a poukázal na rozdílné výsledky při zvlákňování. Koncentrace tenzidu je tudíž důležitý parametr, který musí být při přípravě roztoku zohledněn. Tenzidy, které nejvíce ovlivnily průběh zvlákňování, patří do neiontové skupiny se zástupci Tween 20 a Triton X100. Jejich vliv byl prokázán při měřeních viskozity, která byla s přidáním tenzidů snížena a tímto zvýšena produkce homogenních vláken. Pro ovlivnění elektrospinningu se ukázaly jako smysluplné dvě řešení konkrétní koncentrace tenzidu, a to 0,96mM Tween 20 a 0,18mM Triton X100. I přes zaznamenané změny při elektrostatickém zvlákňování, nedosáhl celkový vliv tenzidu požadovaného výsledku při zvlákňování a nebyla vyrobena homogenní chitosanová nanovláknenná vrstva.

Další část experimentu měla za úkol otestovat závislosti mezi zvýšením CS koncentrace s tenzidy a umožnit předpokládanou výrobu chitosanových vláken. Provedené zkoušky zvlákňování bez tenzidu prokázaly při vyšší 6%CS koncentraci a 30-40%AcOH koncentraci, že i při nízkých AcOH koncentracích je možno zvláknit CS roztok. Tenzidy byly přidány do roztoku 6%CS/10%AcOH koncentrace. Vliv tenzidu se zde neprokázal jako u předešlých zkoušek bez tenzidu, čímž byla zaznamenána neschopnost tenzidu významného ovlivnění při elektrospinningu.

Poslední část experimentů se zabývala zvýšením AcOH koncentrace s tenzidy při rozdílných CS koncentracích. Zkoušky prokázaly, že maximální využití vlastností tenzidu je možné jen při nízkých 10%AcOH koncentracích. Se zvyšováním AcOH koncentrace ztrácí tenzid vliv a při 50%AcOH s tenzidem je jeho vliv nulový. Kombinace CS roztoku, tenzidu a zvýšené AcOH koncentrace se ukázal jako neúspěšné řešení problematiky a neobstál při zvlákňování chitosanu.

Provedené experimenty prokázaly důležité výsledky pro zkoumání vlivu tenzidů na proces elektrostatického zvlákňování. Tenzidy ovlivňují výrobu vláken chitosanu jen za nízkých koncentrací AcOH v rozmezí od 10 do 40%AcOH. I přes zlepšení zvlákňování není zabráněno tvorbě „beads“. Schopnost tenzidu měnit průběh elektrostatického zvlákňování je

zaznamenána u koncentrací 3%CS a nejvýše 50%AcOH koncentrace v roztoku. Vyšší koncentrace AcOH s chitosanem ztrácí efekt. Pro výrobu homogenních chitosanových nanovláken se možnost přidavku tenzidu ukázala jako neúspěšné řešení.

Jako zajímavá alternativa výroby vláken z čistého chitosanu se ukázaly experimenty provedené s vysokoviskózním roztokem 6%CS. Výroba homogenních vláken byla umožněna již za nižších AcOH koncentrací. Problém v tomto případě nastal při výtěžnosti vláken, které byla významně nižší než u nižších CS koncentrací. I u tohoto případu se nepodařilo vytvořit vrstvu homogenních chitosanových vláken, kde by mohly být podrobeny dalším fyzikálním průzkumům.

Jako doporučení ke zlepšení výroby chitosanových vláken jsou navrženy možnosti změny typu zařízení např. bezjehlové zvlákňování a také jiného typu kolektoru s větší plochou. Tato možnost může být využita s optimalizovanými roztoky a přidavkem tenzidů, které měly u této práce nejlepší vliv. Speciálně modifikace jednotlivých částí zařízení pro elektrostatické zvlákňování by mohla v mnohém napomoci k celkovému jednoduššímu zvlákňování, zvláště pak zařízení, který je schopno zvláknit i vysoce viskózní roztoky. Jednu ze zajímavých modifikací zastupuje „electro blowing set up“ systém, který pracuje s dodávkou horkého vzduchu v oblasti mezi jehlou a kolektorem. Působením teploty horkého vzduchu pak zvyšuje efektivitu zvlákňovacího procesu [42].

Další možnost zvlákňování chitosanu je použití podpůrných přísad do roztoku. Přídavek NaCl, viz. „Teoretická část“ by mohl ovlivnit tvorbu „beads“ a elektrickou vodivost v roztoku. Jiný druh přísady etanol pomáhá v roztoku snížit povrchové napětí a tím iniciuje tvorbu vláken. Jedna z posledních možností tvorby pH neutrálních vláken je navázání na práci s roztokem 3%CS/90%AcOH. Kyselina octová je těkavá kapalina a za pomoci přístroje např.: sušičky, která by způsobila vypaření kyseliny, by zůstala výsledná vlákenná vrstva chitosanu s neutrálním pH.

## Seznam literatury

- [1] MARGUERITE RINAUDO: Chitin and chitosan: Properties and applications; Progress in Polymer Science 31 (2006); S. 603-632
- [2] MAJETI N.V. RAVI KUMAR: A review of chitin and chitosan applications; Reactive and functional Polymers 46(2000); S. 1-27
- [3] C. K. S. PILLAI AND CHANDRA P. SHARMA: Electrospinning of Chitin and Chitosan Nanofibres; Trends Biomater. Artif. Organs 22 (2009); S. 179-201
- [4] IN-YONG KIM ET AL: Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications; Biotechnology Advances 26 (2008), S. 1-21
- [5] V. SENCADAS, ET AL: Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology; Carbohydrate Polymers (2011), S.1-7
- [6] PILLAI, WILLI PAUL, CHANDRA P. SHARMA : Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formativ, C.K.S; Progress in Polymer science 34 (2009), S. 641-678
- [7] JESSICA D. SCHIFFMAN A & CAROLINE L. SCHAUER: A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications,; Polymer Reviews 48 (2008), S. 317-352
- [8] THORSTEN RÖCKER: Herstellung wasserfester funktionaler Nanofasern durch Elektrospinnen wässriger Formulierungen, Dissertation, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg; (2009)
- [9] NANDANA BHARDWAJ, SUBHAS C. KUNDU: Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technice, Biotechnology Advances 28 (2010), S. 325-347
- [10] HOMA HOMAYONI A, SEYED ABDOLKARIM HOSSEINI RAVANDI, MASOUMEH VALIZADEH: Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization ; Carbohydrate Polymers 77 (2009), S. 656-661
- [11] KHALID ZIANIA, CATHERINE HENRIST, CHRISTINE JEROME, ABDELHAFID AQIL, JUAN I. MATED, RUDI CLOOTS: Effect of nonionic surfactant and acidity on chitosan nanofibers with different molecular weights; Carbohydrate polymers 83 (2011), S. 470-476
- [12] C.J. THOMPSON, G.G. CHASE ET AL.: Effects of parameters diameter determined from elektrospinning model, Polymer 48 (2007), S. 6913-6922
- [13] S.A. THERON ET AL.: Experimental investigation of the governing parameters in the elektrospinning of polymer solutions, Polymer 45 (2004), S. 2017-2030
- [14] KOUSAKU OHKAWA: Electrospinning of Chitosan; Macromolecular Rapid communications 20 (2004), S. 1600-1605

- [15] MEHDI PAKRAVANA, MARIE-CLAUDE HEUZEY, ABDELLAH AJJIA : A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning; Polymer 52, Science direkt; (2011), S. 4813-4824
- [16] V. SENCADASA ET AL: Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology; Carbohydrate Polymers (2011). S. 1-7
- [17] XINYING GENG, OH-HYEONG KWON, JINHO JANG :Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution; Biomaterials 26 (2005), S. 5427-5432
- [18] HOMA HOMAYONI A, SEYED ABDOLKARIM HOSSEINI RAVANDI, MASOUMEH VALIZADEH: Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization ; Carbohydrate Polymers 77 (2009), S. 656-661
- [19] R. JAYAKUMAR , M. PRABAHARAN B, S.V. NAIR A, H. TAMURA :Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications; Biotechnology Advances 28 (2010), S. 142-150
- [20] MAHER Z. ELSABEE, HALA F. NAGUIB, RANIA ELSAYED MORSI,: Chitosan based nanofibers, review ; Material Science and engeneering C (2012); S. 1-16
- [21] BERND FABRY :Tenside; Chemie in unserer Zeit, Deutschland, VCH Verlagsgesellschaft GmbH; (1991)
- [22] DOMINIKA PIHÍKOVÁ, Ing. FILIP MRAVEC, Ph.D.: Interaction in ionic surfactant/non-ionic surfactant/polyelectrolyte systém; Bachelor thesis; Vysoke uceni technicke Brno; (2011)
- [23] BC. PETRA KUCEROVÁ, DOC. ING. MILOSLAV PEKAR, CSC.: Energy Transfer and hydrophobic domains in colloidal systems Diploma thesis; Vysoke uceni technicke Brno;(2009)
- [24] C. KRIEGL & K. M. KIT & D. J. MCCLEMENTS & J. WEISS :Influence of Surfactant Type and Concentration on Electrospinning of Chitosan Poly(Ethylene Oxide)Blend Nanofibers; Food Biophysics 4 (2009), S. 213-228
- [25] MASUBON THONGNGAM AND D. JULIAN MCCLEMENTS: Influence of pH, Ionic Strength, and Temperature on Self-Association and Interactions of Sodium Dodecyl Sulfate in the Absence and Presence of Chitosan; Langmuir 21 (2005), S. 79-86
- [26] TONG LIN, HONGXIA WANG, HUIMINWANG AND XUNGAI WANG : The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene; Nanotechnology 15 (2004), S. 1375-1381
- [27] SHU-QIANG WANG, JI-HUAN HE AND LAN XU :Non-ionic surfactants for enhancing electrospinnability and for the preparation of electrospun nanofibers; Polymer International 57 (2008), S. 1079-1082

- [28] MASUBON THONGNGAM AND D. JULIAN MCCLEMENTS: Characterization of Interactions between Chitosan and an Anionic Surfactant; *J. Agric. Food Chem* 52 (2004), S. 987-991
- [29] YANG DaYong, WANG Yang, ZHANG DongZhou, LIU YingYi & JIANG XingYu: Control of the morphology of micro/nanostructures of polycarbonate via electrospinning, *Chinese Science Buletin* 54 (2009), S. 2911-2917
- [30] MA ROSA INFANTE ET AL: Biocompatible surfactants from renewable hydrophiles *EurJ. Lipid Sci. Technol.* 112 (2009), S. 110-121
- [31] TONG LIN, HONGXIA WANG, HUIMIN WANG AND XUNGA WANG: Effects of Polymer Concentration and Cationic Surfactant on the Morphology of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibres, *J. Mater. Sci. Technol.* 21 (2005), S.1-4
- [32] SAEHUN MUN, ERIC A. DECKER, AND D. JULIAN MCCLEMENTS : Influence of Droplet Characteristics on the Formation of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Surfactant-Chitosan Layers, *Langmuir* 21(2005), S. 6228-6234
- [33] KEN-ICHI NONAKA ET AL: Spin Probe Study on the Interaction of Chitosan-Derived Polymer Surfactants with Lipid Membrane, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002), S. 288-295
- [34] J. GRANT, J. CHO, AND C. ALLEN: Self-Assembly and Physicochemical and Rheological Properties of a Polysaccharide-Surfactant System Formed from the Cationic Biopolymer Chitosan and Nonionic Sorbitan Esters, *Langmuir* 22 (2006), S. 4327-4335
- [35] Pubchem Compound; NCBI, USA  
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=14249> (19.11.2012)
- [36] ETHYL LAUROYL ARGINATE, Datasheet, *FAO, JECFA Monographs* 5 (2008)
- [37] Die Plattenmethode, Krüss, Deutschland  
<http://www.kruss.de/de/produkte/tensiometer/blasendruck-tensiometer-bp100.html> (1.11.2012)
- [38] K.GRUNDKE, S.MICHEL, M.OSTERHOLD : Surface Tension of additives in acrylic resin/based powder coatings using the Wilhelmy balance technique, *Progress in Organic coating* 39 (2000), S. 101-106
- [39] Haake mars, Modular Advanced System; Thermo Scientific  
[http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Various/File\\_30441.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Various/File_30441.pdf) (26.11.2012)
- [40] Almemo Measurings Instruments; The Almemo Systems; Coalville, UK;  
<http://www.indso.co.uk/almemo/index.htm> (26.11.2012)

[41] Tween 20; Sigma Aldrich;Product Information,  
USA;[http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/1/p5927pis.Par.0001.File.tmp/p5927pis.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/p5927pis.Par.0001.File.tmp/p5927pis.pdf) (26.11.2012)

[42] IN CHUL UM ET AL: Electro-Spinning and Electro-Blowing of Hyaluronic Acid,  
Biomacromolecules 5 (2004), S. 1428-1436

## Seznam obrázků

Obrázek 3-1: a) Chemická struktura chitinu a b) chemická struktura chitosanu [1] .....	10
Obrázek 3-2: Deacetylce chitinu [2] .....	11
Obrázek 3-3: Spektrum pro výpočet stupně deacetylce [5] .....	12
Obrázek 3-4 : Zařízení pro elektrostatické zvlákňování [9] .....	18
Obrázek 3-5: Elektrospinning N-carboxyethylchitosan/PVA a) homogenení vlákn b) vlákn s beads [6] .....	19
.....	21
Obrázek 3-6: Vliv vysokého napětí. Vysoké napětí při roztoku 5%CSCS/PVA a AcOH 90% a)14kV, b)16kV, c) 17kV [10] .....	21
Obrázek 3-7: Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou, elektrospinning 5%CS/PVA a AcOH 90% a)14cm, b)15cm, c) 16cm [10] .....	21
Obrázek 3-8: Roztok na špičce jehly a výpočet smykové rychlosti .....	22
Obrázek 3-9: Elektrospinning komplexu 5% Chitosan/PEO s 10% AcOH, rozdílná molární hmotnost a) 148kDa, b) 68kDa [11] .....	24
Obrázek 3-10: Vliv TFA koncentrace na viskozitu roztoku [16] .....	27
Obrázek 3-11: Elektrospinning roztoku 7%CS/90%AcOH [19] .....	28
Obrázek 3-12: Vliv koncentrace AcOH na povrchové napětí v 7%CS [17] .....	29
Obrázek 3-13: Vliv koncentrace CS na viskozitu roztoku s 90%AcOH [17] .....	30
Obrázek 3-14: Diagram sil A: Síly se mezi molekulami kompenzují, B a C Střídající se síly mezi molekulami[21] .....	31
Obrázek 3-15: Základní typy micel [23] .....	33
Obrázek 3-16: Elektrospinning CS (Molární hmotnost 68kDa) s adicí neiontového Tween 20, koncentrace AcOH 10%,50% a 90%( g), (h), (i) a bez tenzidu (j), (k), (l) [11] .....	35
.....	36
Obrázek 3-17: Vliv koncentrace kationtové tenzidu na elektrickou vodivost a povrchové napětí [26] .....	36
.....	36
Obrázek 3-18: Závislost povrchového napětí roztoku na koncentraci tenzidu Triton X-100 polymeru PVP [27] .....	36

Obrázek 3-19: Závislost průměru vláken na koncentraci tenzidu/ PVP [27] .....	37
Obrázek 3-20: Hodnota vysokého napětí při elektrospinning 12%PC s kationtovým tenzidem CTAB [29] .....	37
Obrázek 3-21: Elektrospinning roztoku PC s rozdílnými koncentraci tenzidu CTAB .....	38
Obrázek 4-1: Chemická struktura tenzidu SDS [23] .....	41
Obrázek 4-2: Chemická struktura tenzidu DTAB [23] .....	42
Obrázek 4-3: Chemická struktura tenzidu LAE jako koncentrát v HCl [36] .....	42
Obrázek 4-4: Chemická struktura tenzidu Triton X100 [22] .....	43
Obrázek 4-5: Chemická struktura tenzidu Tween 20 [41] .....	43
Obrázek 4-5: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování.....	44
Obrázek 4-6: Tenziometer, Krüss BP 101 pro měření povrchového napětí [37] .....	45
Obrázek 4-7: Ponoření drátku do roztoku s polymerem u Wilhelmy techniky [38] .....	46
Obrázek 4-8: Reometr, přístroj pro určení dynamické viskozity [39].....	47
Obrázek 4-9: Měřicí přístroj Almeno pro měření elektrické vodivosti [40] .....	47
Obrázek 6-1: a) 3%CS/10%AcOH, b) 3%CS/20%AcOH, c) b) 3%CS/30%AcOH, d) b) 3%CS/40%AcOH , e) b) 3%CS/50%AcOH, f) základ pro srovnání roztoků 3%CS/90%AcOH .....	56
Obrázek 6-2: a) 6%CS/10%AcOH, b) 6%CS/20%AcOH, c) 6%CS/30%AcOH, d) 6%CS/40%AcOH, e) 6%CS/50%AcOH.....	58
Obrázek 6-3: Vliv koncentrace CS s 10%AcOH.....	59
.....	60
Obrázek 6-4: Povrchové napětí a) Vliv koncentrace AcOH na 3%CS roztok a b) vliv CS koncentrace v 10%AcOH.....	60
Obrázek 6-5a: Závislost elektrické vodivosti roztoku 3%CS na koncentraci AcOH.....	60
Obrázek 6-5b: Závislost elektrické vodivosti na koncentraci CS/10%AcOH.....	61
Obrázek 6-6 a,b: Dynamická viskozita a) Závislost dynamické viskozity na CS koncentrace/ 10%AcOH b) závislost AcOH koncentrace/ 3%CS.....	61
Obrázek 6-6 c: Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti 6%CS/10%AcOH ..	62
Obrázek 6-6 d: Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti 3%CS/10%AcOH ..	62



Obrázek 6-7: Defekty při elektrospinningu s roztoky koncentrace 3%CS/10%AcOH a tenzidu .....	63
Obrázek 6-8:a) 3% CS/ 10% AcOH/ 5mM SDS .....	64
Obrázek 6-8: b) 3% CS/ 10% AcOH/ 14,6mM DTAB .....	64
Obrázek 6-8: c) 3% CS/ 10% AcOH/ 0,18mM Triton- X100 .....	65
Obrázek 6-8: d) 3% CS/ 10% AcOH/ 1,6mM LAE .....	65
Obrázek 6-8: e) 3% CS/ 10% AcOH/0,96mM Tween20 .....	66
Obrázek 6-9: Rozdílné koncentrace Tween 20 s 3%CS a 10%AcOH .....	67
Obrázek 6-10: Závislost povrchového napětí a) na vlivu tenzidu roztoku 3%CS/10%AcOH b) na koncentraci AcOH s a bez tenzidu Triton X100;0,18mM.....	68
Obrázek 6-11: Závislost elektrické vodivosti na koncentraci 3%CS/10%AcOH s/bez tenzidu .....	69
Obrázek 6-12a): Vliv koncentrace tenzidu Tween 20 na dynamickou viskozitu roztoku 3%CS/10%AcOH .....	69
Obrázek 6-12b): Závislost dynamické viskozity na AcOH koncentraci/ 3%CS a tenzidu TritonX100;0,18mM .....	70
Obrázek 6-13: Vliv koncentrace CS s 10%AcOH a tenzidem Tween 20 .....	71
Obrázek 6-14: Vliv koncentrace CS a 10%AcOH s tenzidem Tween 20 a Triton X100....	72
Obrázek 6-16: Závislost povrchového napětí roztoku CS/10%AcOH na koncentraci CS s a bez přídavku tenzidu Tween 20 (c=0,96mM) .....	73
Obrázek 6-17: Závislost elektrické vodivosti roztoku CS/10%AcOH na koncentraci CS s a bez přídavku tenzidu 0,96mM Tween 20 .....	73
Obrázek 6-18: Závislost dynamické viskozity na koncentraci CS/10%AcOH s přídavkem tenzidu 0,96mM Tween 20 .....	74
Obrázek 6-19: Vliv koncentrace AcOH s 6%CS a tenzidem Tween 20 .....	75
Obrázek 6-20: a) 6% CS/ 10% AcOH/ 0,96mM Tween 20 ; b) 6% CS/ 20% AcOH/ 0,96mM Tween 20; c) 6% CS/ 30% AcOH/ 0,96mM Tween 20.....	75
Obrázek 6-21: Vliv AcOH koncentrace s 3%CS a tenzidem 0,96mM Tween 20, a 0,18mM Triton X100 .....	76
.....	77

Obrázek 6-22: Závislost povrchového napětí roztoku 3% CS na koncentraci AcOH s tenzidy 0,96mM Tween 20 a 0,18mM Triton X100.....	77
Obrázek 6-23: Průměr vláken.....	78

## Seznam tabulek

Tabulka 3-1: Možné aplikace a vlastnosti CS v biomedicíně [1].....	15
Tabulka 3-2: Jiné aplikace a využití chitosanu [1] .....	17
Tabulka 3-3: Parametry elektrostatického zvlákňování .....	20
Tabulka 3-4: Příklady různých druhů chitosanu [7].....	26
Tabulka 3-5: Klasifikace tenzidů [22] .....	33
Tabulka 3-6: Vlastnosti PC roztoku s rozdílnými koncentracemi tenzidu DTAB [29] .....	38
Tabulka 3-7: Charakteristiky roztoku PC s a bez přídavku tenzidu [29] .....	38
Tabulka 4-1: Použité materiály .....	41
Tabulka 5-1: Nastavení zařízení elektrospinningu .....	49
Tabulka 5-2: Rozdíly mezi destičkovou metodou a Wilhelmovou technikou .....	50
Tabulka 5-3: Výpočet rychlosti dávkování polymeru .....	50
Tabulka 5-4: Popis koncentrací a jejich měření pro experimenty 1.Fáze .....	52
Tabulka 5-5: Popis koncentrací a jejich měření pro experimenty 2.Fáze, 1.řady .....	53
Tabulka 5-6: Popis koncentrací a měření pro experimenty v 2. Fázi, 2. řada. ....	54
Tabulku 5-7: Popis koncentrací a měření pro experimenty v 2.Fázi, 3.řada.....	55

**Seznam zkratek**

<b>Zkratka</b>	<b>Označení</b>
μm	Mikrometr
AcOH	Kyselina octová
BRIJ 35	Polyoxyethylene lauryl ether
CS	Chitosan
CMC	Kritická micelární koncentrace
cp	Centipoises
CTAB	Cationic cetyltrimethyl ammonium bromide
DD	Stupeň deacetylca
DC	Dichlormetanol
DTAB	Dodecyl trimethyl ammonium bromide
ES	Elektrospinning
GA	Kyselina glutarová
H <sub>2</sub> O	Voda
HAp	Hydroxyapatite
HCl	Kyselina chlorovodíková
kDA	Kilodalton
kV	Kilovolt
LAE	Ethyl lauroyl arginate
ml	Mililiter
mM	Milimol
mN	Milnewton
Mol	Mol
mPA	Milipaskal
MW	Molární hmotnost
NaCl	Chlorid sodný
nm	Nanometr

---

PC	Polykarbonát
PGA	Kyselina polyglykolová
PEG	Polyethylenglycol
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PLGA	Polylactid-co-Glycolid
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidonem
SDS	Sodium dodecyl sulfate
TUL	Technická univerzita v Liberci
TFA	Kyselina trifluorová
Triton X100	Octylphenoxypolyethoxyethanol
Tween 20	Polyoxyethylensorbitanmonolaurát
UV	UV záření

## Seznam symbolů

Symbol	Popis [Jednotka]
$H_1D$	Nejvyšší bod, který koresponduje s deacetylovaným monomermem [ppm]
$H_{ac}$	Bod, který patří ke třem protonům acetylované skupiny [ppm]
$DD$	Stupeň deacetylce [%]
$K^\alpha$	Konstanta Mark-Houwinkovi rovnice
$\eta$	Dynamická viskozita [Pa·s]
$M$	Relativní molekulární hmotnost [Mol]
$v_{\bar{x}}$	Střední rychlost proudu roztoku v jehle [ $mm^3/s$ ]
$\dot{V}$	Rychlost dávkování roztoku [ $mm^3/s$ ]
$A$	Vnitřní plocha jehly [ $mm^2$ ]
$v_{max}$	Maximální rychlost proudu roztoku v jehle [ $mm/s$ ]
$\tau$	Dynamická viskozita [Pas]
$\eta$	Tečné napětí [Pas]
$dv/dy$	Klesání rychlosti [Pas]
$C_{mc}$	Kritická micelární koncentrace [Mol/l]
$M_w$	Molekulární hmotnost [g/Mol]
$\rho$	Hustota [g/l]
$\gamma_{lv}$	Povrchové napětí [mN/m]
$F$	Síla [mN]
$P$	Délka [m]
$\theta$	Kontaktní úhel [°]
$C(HA)$	Molární koncentrace protonů kyseliny [mol/l]

## **Příloha**

Příloha 1: V přiloženém CD disku

Obsah:

- Protokoly měření dynamické viskozity
- Tabulky vypočítaných koncentrací tenzidů
- Tabulky měřených hodnot povrchového napětí
- Tabulky měřených hodnot elektrické vodivosti
- Snímky vzorků z elektronové mikroskopie
- Rešerše